

**Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta**

Ochrana životního prostředí

Mgr. Ivana Halamová

**Sanace skládky Písečná
Remediation landfill Písečná**

Rigorózní práce

Praha, 2011

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem rigorózní práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Mgr. Ivana Halamová

V Praze dne 11.května 2011

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala především panu Prof. RNDr. Martinovi Branišovi, CSc. za cenné rady a připomínky. Moje díky patří také manželovi a přátelům, kteří mě podpořili v úsilí při zpracování této práce.

Mgr. Ivana Halamová

OBSAH

1	ABSTRAKT	1
2	ABSTRACT.....	2
3	ÚVOD.....	3
4	LITERÁRNÍ REŠERŠE.....	4
4.1	Literární přehled řešené problematiky	4
4.2	Údaje o lokalitě.....	11
4.2.1	Všeobecné údaje	11
4.2.2	Přírodní poměry zájmového území.....	11
4.2.2.1	Geomorfologické a klimatické poměry	11
4.2.2.2	Geologické poměry.....	12
4.2.2.3	Tektonické poměry.....	14
4.2.2.4	Hydrogeologické poměry.....	14
4.2.2.5	Hydrologické poměry	15
4.2.3	Prozkoumanost území.....	16
4.2.3.1	Výsledky průzkumných prací	16
5	METODIKA PRACÍ	18
5.1	Přehled metod stanovení základních ukazatelů	18
5.2	Metodika sanačních prací	18
5.2.1	I. etapa sanace - vymístění odpadů	18
5.2.1.1	Technické a vrtné práce.....	18
5.2.2	II. etapa sanace - sanační čerpání podzemních vod a venting.....	19
5.2.3	III. etapa sanace - intenzifikace sanace redukcí in situ.....	20
5.2.3.1	Princip metody.....	20
5.2.3.2	Přípravné práce.....	21
5.2.3.3	Technické práce.....	23
6	VÝSLEDKY	25
6.1	Výsledky dílčích etap sanačních prací.....	25
6.1.1	Výsledky I. etapy prací – stav po odtěžení skládky.....	25
6.1.2	Výsledky II. etapy prací – stav před intenzifikací.....	25
6.1.3	Výsledky III. etapy prací – intenzifikace.....	26
6.1.3.1	Výsledky laboratorních zkoušek	26
6.1.3.2	Výsledky pilotního testu	26
6.1.3.3	Výsledky sanační aplikace	36
6.2	Výsledky a vyhodnocení vývoje koncentrací kontaminantů v jednotlivých vrtech	40
6.2.1	Sanační a monitorovací vrty.....	40
6.2.2	Vodárensky využívané zdroje	50
7	DISKUSE	52
8	ZÁVĚRY A DOPORUČENÍ	69
	PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK.....	71
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	73

SEZNAM TABULEK V TEXTU:

Tabulka č. 1: <i>Přehled technologií</i>	4
Tabulka č. 2: <i>Přehled technologií ex situ a in situ</i>	5
Tabulka č. 3: <i>Průměrné měsíční teploty (°C) a úhrny srážek (mm) - Letohrad</i>	11
Tabulka č. 4: <i>Stratigrafie kyšperské synklinály</i>	12
Tabulka č. 5: <i>Petrografické popisy vybraných vrstev</i>	13
Tabulka č. 6: <i>Hydraulické parametry prostředí</i>	15
Tabulka č. 7: <i>Dlouhodobé průměrné průtoky na Tiché Orlici (m³/s)</i>	16
Tabulka č. 8: <i>Chronologický přehled prací na lokalitě</i>	16
Tabulka č. 9: <i>Aplikace nanoželeza - specifikace</i>	24
Tabulka č. 10: <i>Provoz sanace v období 2004 až 2009 - základní údaje</i>	25
Tabulka č. 11: <i>Koncentrace CIU – úvodní monitoring 20.10.2009 (µg/l)</i>	36
Tabulka č. 12: <i>Koncentrace CIU – úvodní monitoring 18.11.2009 (µg/l)</i>	37
Tabulka č. 13: <i>Relativní hodnoty redukce CIU, CIE a CIA v aplikačních vrtech řady AV vyjádřených jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza</i>	38
Tabulka č. 14: <i>Relativní hodnoty redukce CIU, CIE a CIA v sanačních vrtech HV, vyjádřených jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza</i>	38
Tabulka č. 15: <i>Průměrné roční koncentrace Σ CIE v podzemní vodě – objekt Štola</i>	50
Tabulka č. 16a: <i>Sumární koncentrace a relativní hodnoty redukce CIU, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza</i>	62
Tabulka č. 16b: <i>Koncentrace a relativní hodnoty redukce CIA, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza</i>	63
Tabulka č. 16c: <i>Koncentrace a relativní hodnoty redukce CIE, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza</i>	64
Tabulka č. 17a: <i>Koncentrace a relativní hodnoty redukce DCE, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza</i>	65
Tabulka č. 17b: <i>Koncentrace a relativní hodnoty redukce TCE, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza</i>	66
Tabulka č. 17c: <i>Koncentrace a relativní hodnoty redukce PCE, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza</i>	67
Tabulka č. 17d: <i>Koncentrace a relativní hodnoty redukce DCA, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza</i>	68

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1: Mapové podklady
Příloha č. 2: Geologické řezy
Příloha č. 3: Plošná distribuce CIU po aplikaci nanoželeza
Příloha č. 4: Výsledky chemických analýz

1 ABSTRAKT

Ukládání odpadů do nevhodných technicky nezabezpečených prostor přineslo na mnoha místech ČR problémy s kontaminací horninového prostředí. Skládky Písečná je jedním z příkladů dlouhodobě řešených negativních dopadů skládkování na životní prostředí. Byly zde ukládány především galvanické kaly a odmašťovací lázně. Skládka se nachází v prostoru bývalého lomu a před zahájením skládkování nebylo provedeno žádné technické zabezpečení. Na lokalitě byla provedena řada průzkumných prací, které potvrdily předpoklad, že skládka představuje významné riziko pro vodárensky využívané zdroje na Letohradsku.

Cílem předložené práce bylo komplexně zhodnotit průběh a výsledky jednotlivých sanačních metod, a to zejména ve vztahu ke kvalitě podzemních vod v bezprostředním okolí skládky a ve vzdálenějších vodárensky využívaných zdrojích pitné vody.

V první etapě sanačních prací bylo provedeno odtěžení deponovaných odpadů, které přineslo výrazný a prakticky okamžitý pozitivní vliv na kvalitu podzemních vod ve sledovaných hydrogeologických vrtech. Protože však vysoké koncentrace polutantů v podzemních vodách na lokalitě přetrvávaly, byla zahájena druhá etapa sanačních prací (venting a sanační čerpání podzemních vod a jejich následná dekontaminace na sanační stanici). V důsledku realizovaných prací docházelo k dalšímu poklesu koncentrací chlorovaných uhlovodíků v podzemních vodách, nicméně se jednalo o pokles pozvolný. Proto byla metoda sanačního čerpání intenzifikována metodou in situ chemické redukce elementárním železem. Princip metody spočívá v injektáži nanočástic Fe do aplikačních vrtů s cílem vytvořit v prostředí chemické reduktivní podmínky, kdy oxidující se nanoželezo uvolňuje elektrony schopné redukovat chlorované ethyleny na uhlovodíky nechlorované.

Pilotním testem bylo prokázáno, že metoda je na dané lokalitě použitelná. Po prvním kole aplikace nanoželeza došlo ke zlepšení kvality vod. Protože však byly v průběhu prací zjištěny nové skutečnosti (výskyt volné fáze DNAPL, vysoké zastoupení chlorovaných ethanů), je pravděpodobné, že ani druhým kolem aplikace nanoželeza nedojde k dosažení uspokojivých výsledků sanace a bude nutné pokračovat v dalších sanačních pracích.

2 ABSTRACT

Waste landfilling on unsecured landfills caused huge pollution of soil and groundwater on many places in the Czech Republic. The landfill Písečná is one of examples of a negative impact and environmental hazard caused by improper hazardous waste management. The majority of waste was formed by galvanic sludges and degreasing agents. The landfill is located in the area of a former quarry.

Hazardous waste landfilling without any technical measure to prevent toxic compounds leakage to groundwater started in late 70ies of the 20. century. Several surveys carried out in the 90ies of the 20. century confirmed the assumption that the site represents a significant risk to the water source Letohradsko.

The aim of this study was to comprehensively assess the progress and results of remedial methods, particularly in relation to the quality of groundwater in the immediate vicinity of the landfill, which is exploited by distant water sources of drinking water.

In the first phase of remediation work a thorough excavation of deposited wastes was carried out, which has significant practical and immediate positive impact on groundwater quality in selected hydrogeological wells. However, because high concentrations of contaminants in groundwater at the site remained, a second phase of remediation works has been launched. The second phase of remediation included venting and pump&treat of groundwater. Further reduction of chlorinated ethene concentrations has been achieved but the efficiency was rather low. The next stage of remediation was injection of zero-valent nano iron to selected wells with the aim to create reductive conditions in groundwater polluted with chlorinated ethenes. Nano iron is oxidized and electrons are produced. These electrons dechlorinates chlorinated compounds to non chlorinated ones.

The results of a pilot test proved fitness for use on the site. After the first round of nano iron injection groundwater quality improved but later the rebounding appeared. Due to presence of free phase in the aquifer and chlorinated alkanes in groundwater even second round of nano iron injection probably would not achieve remediation goals and further remediation will be needed in future.

3 ÚVOD

Předložená rigorózní práce se zabývá vyhodnocením sanačních prací na skládce Písečná u Žamberka, resp. historií a vlivem jednotlivých sanačních metod na kvalitu podzemních vod, a to jak v bezprostředním okolí skládky tak v jejím širším okolí. Při zpracování rigorózní práce jsem vycházela z odborné literatury, rešerše dostupných materiálů a z materiálů, které byly pořízeny v rámci projektu, na němž se podílím jako samostatný řešitel od roku 2006. Mým úkolem je projektování, řízení a pravidelné vyhodnocování sanačních prací. Jsem autorkou analýzy rizika [1], která byla zpracována v roce 2007 a která podrobně hodnotí podmínky v zájmové lokalitě a rizika plynoucí z ekologické zátěže.

Skládka Písečná není v České republice ojedinělým příkladem skládky nevhodně umístěné a bez technického zabezpečení. V minulosti byl tento způsob nakládání s nebezpečnými odpady bohužel běžný. V České republice existuje proto velké množství ekologických zátěží, přičemž většina z nich vznikla ve druhé polovině minulého století. Konkrétně galvanické kaly vznikající zejména při strojírenské výrobě byly často ukládány např. do bývalých lomů bez technického zabezpečení dna. Jednalo se o značný ekologický hazard bez uvědomění si potenciálních rizik vyplývajících především z bezprostředního ohrožení podzemní vody. V současné době je již podstatná část ekologických zátěží podchycena státem a likvidována v rámci sanačních zásahů. Legislativně je řádně ošetřen způsob nakládání s nebezpečným odpadem obecně [2] a lze předpokládat, že k ukládání nebezpečných odpadů je možné využívat již pouze řádně zabezpečené skládky či jiný způsob zneškodnění případně využití odpadů.

Na skládce Písečná probíhalo v letech 1972 až 1980 skládkování průmyslových odpadů, zejména průmyslových galvanických kalů a odmašťovacích lázní. Skládka se nachází v prostoru bývalého lomu, kde se těžily spodnoturonské slínovce. Podloží skládky nebylo v době jejího založení nijak technicky zabezpečeno. Nebylo realizováno těsnění dna skládky, které by zabráňovalo úniku znečištění z tělesa skládky do horninového prostředí a zejména do podzemních vod.

Skládka svým charakterem, v přímé souvislosti s geologickými a hydrogeologickými poměry na lokalitě a v jejím okolí, představuje riziko pro jímací území pitné vody pro oblast Letohradská.

Cílem práce je komplexně popsat a zhodnotit výběr, průběh a výsledky jednotlivých sanačních metod, které byly uplatněny na vybrané lokalitě, a to zejména ve vztahu ke kvalitě podzemních vod v bezprostředním okolí skládky a ve vzdálenějších vodárensky využívaných zdrojích pitné vody.

4 LITERÁRNÍ REŠERŠE

4.1 Literární přehled řešené problematiky

Vhodná sanační metoda je rozhodujícím kritériem pro dosažení většinou přesně definovaného cíle, kterým je eliminace nebo minimalizace znečištění v horninovém prostředí na určenou úroveň. Snahou je vždy omezit negativní vlivy kontaminace na zdraví lidí a zvířat i na ostatní složky životního prostředí.

Výběr sanační metody je závislý na celé řadě faktorů, zejména na druhu polutantu, hydrogeologických a geologických poměrech lokality a ekonomice dekontaminačního procesu. Rozhodující je také míra poznání a stupeň rozvoje sanačních technologií, výzkumu a vývoje nových technik a jejich zavádění do praxe. Technologické postupy odstranění musí být často několikanásobné, protože jejich úspěšnost závisí na mnoha faktorech – koncentraci polutantu, chemismu podzemní vody, sorpci, rozpustnosti polutantu ve vodě apod.

V *Tabulce č. 1* je uveden přehled technologií používaných k odstranění organických látek [3, 4].

Tabulka č. 1: Přehled technologií

	těkavé org. látky	syntetické org. látky	DOC	meziprodukty desinfekce	farmaka a potrav. doplňky
koagulace-filtrace	+	+	+	+	+
biologická fitrace	+	+	+	+	+
revers.osmóza	+	+	+	+	+
nanofiltrace	+	+	+	+	+
GAC	+	+	+	+	+
iontová výměna		+	+		
aerace	+				
ozonizace	+	+	+	+	+
chlorace	+				+
použití chlordioxidu	+				
UV záření	+	+	+	+	+

Metody čištění podzemních vod lze rozdělit např. na metody *in situ* a *ex situ*. Metody *ex situ* se zaměřují především na rozpuštěné polutanty a polutanty ve fázi. Čištění podzemní vody *ex situ* probíhá vždy po vyčerpání podzemní vody na povrch, kdy se následně uplatní chemické, fyzikální nebo biologické metody jejich čištění. Pokud byly použity technologie *in situ* a *ex situ* na stejný objem podzemní vody obsahující stejné polutanty, doba čištění technologiemi *ex situ* byla kratší. Optimalizace procesu v uspořádání *ex situ* je snazší, což zkracuje potřebný čas k sanaci [5]. Při nízkých koncentracích však často klesá účinnost *ex situ* i *in situ* metod a je nezbytné zavést jiný způsob sanace, který je podstatně výhodnější.

Principem *in situ* metod je čištění podzemní vody nebo nenasycené zóny chemickými, fyzikálními nebo biologickými procesy přímo na místě. V současné době je patrná popularita aplikace metod *in situ*, podpořená rychlým výzkumem a vývojem inovačních technologií, které umožňují dosažení dobrých výsledků za nižší ceny a kratší čas. K inovačním technologiím *in situ* lze přiřadit i chemickou redukci elementárním železem. V České republice se použitím nulmocného železa při chemické reduktivní sanaci chlorovaných uhlovodíků zabývá řada výzkumných pracovišť univerzit (TUL, VŠCHT, UJEP, UK a další) [6]. O zvýšené oblibě *in situ* sanačních technologií svědčí také přehledy sanačních technologií použitých v jednom roce zveřejňované např. U.S. Environmental Protection Agency. V roce

2004 byly při čištění podzemní vody v 62 % užity technologie *in situ* [7]. Metody *in situ* se uplatňují především na lokalitách, kde jsou znečištěné velké objemy podzemních vod ale i tam, kde čištění podzemních vod *ex situ* není možné např. z prostorových důvodů. Předmětem sanací *in situ* jsou i polutanty sorbované a dále pak zbytková znečištění. Technologické postupy *in situ* lze rozdělit na postupy biologické (podporovaná bioremediace, biosparging, biologické reaktivní bariéry, biotransformace apod.), přirozenou a podporovanou atenuaci, chemické a fyzikální metody (air sparging, metody tepelného ošetření, vertikální bariéry, hluboká injektáž, hydraulické a pneumatické štěpení apod.).

Přehled některých běžně užívaných sanačních metod včetně základní charakterizace principu a použitelnosti jsem pro přehlednost zpracovala do *Tabulky č. 2*.

Tabulka č. 2: Přehled technologií *ex situ* a *in situ*

METODY EX SITU			
Biologické metody			
metoda	princip	použitelnost (příklady)	omezení a nevýhody
bioreaktory	biologický rozklad nebo transformace v bioreaktoru [8]	aerobní reaktor – TOL, RL, fenoly	nutnost přidavku substrátu, nelze dosáhnout velmi nízkých limitů, nutnost čistit vznikající plyny a zajištění optimální teploty
		anaerobní reaktor – některé chlorované sloučeniny	
kořenové čistírny	využití přirozených procesů v uměle vytvořeném ekosystému	kovy, dusičnany, fosfor, sírany, chlorované ethyleny [9], chlorbenzen [10]	změny účinnosti při změnách teploty a průtoku

Chemické a fyzikální metody			
metoda	princip	použitelnost (příklady)	omezení a nevýhody
air stripping	těkavé látky rozp. ve vodě přecházejí do plynné fáze	plyny rozpustné ve vodě (radon, amoniak), TOL (BTEX, DCE, TCE, PCE) [11]	kolmatace (nutná předúprava vody), Henryho konstanta > 0,1 kPa/m ³ /mol
adsorpce a absorpce	přestup mezi kapalnou a pevnou fází, nebo mezi plynnou a kapalnou fází	chloraminy, pesticidy, herbicidy, volný Cl, těžké kovy, látky z technologických plynů	při vysokých koncentracích nutná častá výměna adsorbentu, nelze pro zaolejované vody
chemická oxidace	přídavkem oxidačního činidla (manganistan draselný, Fentonovo činidlo) dochází k oxidaci na méně toxické polutanty	RL, BTEX, PAU, PCB, chlorované ethyleny	vznik toxických sloučenin, nespecifičnost chemické oxidace (oxidace balastních sloučenin)
sanační čerpání	odčerpání podzemní vody za účelem vytvoření deprese, příp. dalšího využití, následné čištění čerpané vody	rozpuštěné, kapalné, zkapalnitelné polutanty	přitahování kontaminace, omezeno propustností, pokles hladiny podzemní vody
srážení, koagulace, flokulace, flotace	přídavkem činidla, změnou teploty nebo oxidačních podmínek se polutant vysráží	rozpuštěné slouč. kovů, kyanidy	nutnost likvidace produkovaných zvodnělých kalů [12]
výměna iontů	měníče iontů	polutanty v roztoku v iontové formě, nabitých komplexů nebo org. sloučenin, radioaktivní látky [13, 14]	

METODY IN SITU			
Biologické postupy			
metoda	princip	použitelnost (příklady)	omezení a nevýhody
podporovaná bioremediace	optimalizace podmínek pro mikroorganismy rozkládající nebo biotransform. polutanty	n-alkany, isoalkany, CIU, PAU, fenoly, dusičnany, sírany	omezení v málo propustných horninách a v silně heterotrof. prostředí, kolmatace vrtů biomasou
biosparging	zatlačení vzduchu do podzemní vody přímo v ohnisku znečištění nebo jako bariéra proti šíření znečištění (O ₂ je terminálním akceptorem elektronů) [15]	TOL včetně RU, CIU	omezení v málo propustných horninách a v silně heterotrof. prostředí, pilotní test, volná fáze nad 5 mm, mocnost zvodnělé vrstvy < 1,6 mm [16]
bioslurping	kombinace biospargingu a vakuového odsávání fáze z hladiny podzemní vody	nerozpuštěné org. látky lehčí než voda	kolmatace vrtů, nutnost oddělování fází na povrchu
biotransformace, bioredukce	snížení toxicity polutantu biochemickou reakcí (enzymy organismů), snížení chem. mocnosti	kovy	inhibice procesu některými kovy, mobilizace vysrážených sloučenin činností mikroorganismů [17]
biologické reaktivní bariéry	kontaminovaná podzemní voda proudí přes biologickou reaktivní stěnu (aerobní nebo anaerobní prostředí)	BTEX, CIU, NEL, PAU, těžké kovy, dusičnany, sírany	nutná modelace pro optimální uspořádání podzemní reaktivní stěny, technologické úpravy konstrukce stěny pro optimální podmínky mikroorganismů

Přirozená atenuace			
metoda	princip	použitelnost (příklady)	omezení a nevýhody
monitorovaná přirozená atenuace	využití přirozených procesů ke snižování míry kontaminace, zejména biologické pochody [18]	některé RU, CIU, výbušniny, TOL, nitráty, As, Se, radionuklidy, chloristan [19, 20]	rychlost eliminace musí být větší než rychlost šíření, hustá monitorovací síť,
podporovaná atenuace	podpůrné zákroky urychlující pochody přirozené atenuace, optimalizace podmínek pro biodegradaci	CIU, BTEX, kovové ionty, org. rozpouštědla	prahová koncentrace substrátu, biologická nedostupnost

Chemické a fyzikální pochody			
metoda	princip	použitelnost (příklady)	omezení a nevýhody
air sparging	vhánění vzduchu do podzemní vody, vzduch váže těkavé složky a podporuje aerobní biodegradaci procesy	paliva, ředidla, CIU (těkavé látky málo rozpustné ve vodě)	propustnost menší než 1.10 ⁻⁵ m/s, artéská zvodně, fáze > 25 cm, Henryho konstanta nejméně n.10 ⁻⁴ [21]
chemická oxidace	aplikace oxidačního činidla (manganistan draselný, Fentonovo činidlo, peroxid vodíku apod.) do podzemní vody	organické látky s relativně vyšší rozpustností (CIU, fenoly, aldehydy)	aplikace chemické látky do zvodně, malá účinnost pro perzistentní org.l. nebo RU
tepelné ošetření	zahřátím se snižuje hustota a viskozita polutantu, zvýší se účinnost jiné sanační technologie	BTEX, CIU, paliva, ketony [22]	malá propustnost snižuje účinnost, vysoké náklady na velkých plochách

vertikální bariéry	podzemní zóna bránící šíření polutantu (nepropustná, drenážní, reaktivní)	CIU, kovy, PAU, BTEX	morfologie, geologické poměry, kolmatace drénu, obtékání bariéry
hluboká injektáž (puklinová, trysková)	tlakové dávkování média, vyplnění volných prostor, médium může reagovat s okolním prostředím	těsnící bariéra kolem ložiska, dávkování činidel pro procesy	jílové horniny, koroze, kolmatace injektážního vrtu
hydraulické a pneumatické štěpení	vytvoření umělé trhliny v dané hloubce, nových puklin	sanace zavěšených kolektorů, zvýšení propustnosti	mobilizace kontaminace, ovlivnění stability budov, geotechnické faktory
torpedace	trhavina umístěná do vrtů, rozvolnění horninového prostředí	dtto	dtto
radiolytický rozklad	radiační destrukce za současného působení kyslíku	organické látky, kyanidy, biologické znečištění	malá mocnost zvodně, nežádoucí produkty, nutnost radiační ochrany

Nezbytnou součástí výběru metodiky a vyhodnocení sanačních prací je také hodnocení zdravotního rizika, které bývá nedílnou součástí rizikových analýz pro kontaminované území. Hodnocení zdravotního rizika vychází z předpokladu, že za určitých podmínek existuje riziko poškození zdraví, přičemž míra rizika od nulového až po maximální je dána především druhem pobytu osob na lokalitě a mírou kontaminace prostředí. Dosažení nulového rizika je prakticky nemožné a zároveň není ani nezbytné. Neúnosná rizika ale musí být minimalizována na přijatelnou úroveň. Hodnocení zdravotních rizik by mělo probíhat alespoň v základních krocích, jako je identifikace nebezpečnosti (hazard identification), určení vztahu dávka – účinek (evaluation of dose – response relationship), hodnocení expozice (exposure characterisation), charakterizace rizika (risk characterisation), řízení rizika (risk management) a komunikace rizika (risk communication) [23].

Výzkumem toxického vlivu jednotlivých látek na lidský organismus a ostatní složky biosféry se zabývá celá řada organizací (U.S.EPA, WHO, IARC), které zveřejňují řadu publikací a aktualizovaných databází [24 - 28]. Na základě toxikologických testů je u jednotlivých látek stanovována toxicita resp. genotoxicita, karcinogenita, mutagenita, teratogenita [29 - 31]. Při hodnocení zdravotního rizika se vychází z testů na zvířatech a ze studia lidské populace. Toxikologická sledování k průkazu karcinogenity mají dlouhodobý charakter. V podzemních vodách kontaminovaných odpady nejrozličnějšího charakteru jsou nejčastěji hlavními znečišťujícími látkami chlorované uhlovodíky (především chlorované ethyleny) a ropné látky, doprovodnými kontaminanty bývají např. těžké kovy. V následujícím textu uvádím základní charakteristiky chlorovaných uhlovodíků, které jsou v zájmovém území lokality Písečná dominantním kontaminantem podzemních vod.

Chlorované ethyleny

Chlorované uhlovodíky mají vyšší specifickou hmotnost než voda a mohou proto migrovat vertikálně až k bázi zvodnělého kolektoru. Suchou porézní horninou pronikají 2 x rychleji než voda, díky těkavosti snadno přestupují do půdního vzduchu a ovzduší [32].

Rychlost migrace nesaturovanou zónou a zvodnělým prostředím závisí nepřímo úměrně především na sorpčních procesech, které lze očekávat v jílech i v zeminách obohacených huminovými látkami a v redukčním prostředí podzemních vod. V průběhu transportu může docházet k rozkladu na níže chlorované uhlovodíky. Kromě rozkladných procesů výše

chlorovaných ethenů na níže chlorované je potvrzena prakticky pouze fotooxidace v atmosféře.

Tetrachlorethylen (PCE)

PCE je těžká bezbarvá kapalina s toxickými účinky. Rozpustnost PCE činí při 20°C 150 mg/l. V kapalném skupenství je 1,6x těžší než voda a v plynném 5,7x těžší než vzduch [33].

PCE je používán jako rozpouštědlo v chemických čistírnách oděvů a na odmašťování povrchů. Je součástí některých pesticidů. Jeho využití postupně klesá. PCE je široce rozšířen v životním prostředí a je nalézán ve stopovém množství ve vodě, vodních organismech, vzduchu, potravinách i v lidských tkáních. Emise PCE mohou někdy vést k vysokým koncentracím v podzemní vodě. PCE v anaerobním prostředí v podzemní vodě může degradovat na více toxické sloučeniny včetně vinylchloridu (humánní karcinogen).

IARC zařazuje PCE do skupiny 2B, tzn. že jej nelze klasifikovat jako humánní karcinogen, je však karcinogenní pro zvířata. PCE je potenciální mutagen, jelikož meziproducty metabolismu jsou mutagenní [34].

WHO stanovila směrníkovou hodnotu v pitné vodě pro dospělého na 40 µg/l při 10% příjmu z vody. Hodnota WHO je vypočtena z tolerovatelného denního příjmu 14 µg/kg tělesné váhy při 5-ti denním příjmu [35]. Vyhláška č. 252/2004 Sb., která nahradila normu pro pitnou vodu ČSN 75 7111, udává limit pro PCE v pitné vodě 10 µg/l.

PCE je toxikologicky podobný trichlorethylenu. Působí zejména na centrální nervový systém. Intoxikace PCE se projevuje závratěmi, světloplachostí, letargií, poruchami myšlení a řeči, nechutenstvím, zvracením, změnami EEG. PCE dráždí nosní sliznice, hrdlo a oči. Poškozuje játra a zřejmě i ledviny. Jeho páry jsou cítit od koncentrace 50 ppm. Při inhalaci koncentrací kolem 100 ppm nejsou ještě patrné zřetelnější příznaky podráždění, koncentrace vyšší než 200 ppm vyvolává stav podobný opilosti, při 600 ppm dráždí kromě toho sliznice a při 1000 ppm je dráždění již bolestivé a narkotický účinek silný a rychlý, k hluboké narkóze dochází při koncentracích kolem 5000 ppm. Letální dávka pro člověka je 0,5 g/kg tělesné váhy [36, 37].

PCE se vstřebává i kůží, kterou odmašťuje a tím ji činí suchou a zranitelnou proti infekci. PCE se akumuluje v tukových tkáních 10x více než ve svalstvu. Poločas rozpadu po vdechnutí je 65 hodin. Je metabolizován v těle za vzniku tetrachlorethylenoxidu, který se rozkládá na tetrachloracetylchlorid. Výsledný produkt metabolismu je kyselina trichloracetyloctová, která je vylučována močí [37].

PCE ve vzduchu degraduje fotochemicky. Za přítomnosti ozonu přechází na fosgen a trichloracetylchlorid. Poločas rozpadu je asi 2 měsíce. Část PCE může být vymyta deštěm a dostat se do půdy a podzemní vody [36].

PCE vykazuje nízkou adsorpci na zeminy. Z povrchové vody uniká především výparem, který je závislý zejména na větru a turbulenci. Adsorpce PCE na sediment je nízká. Sedimenty bohaté na organické látky mají tendenci adsorbovat více PCE, ale koncentrace v sedimentech byla podobná koncentraci ve vodě. Za normálních podmínek ve vodě nebo v půdě významně nehydrolyzuje. Hydrolýza se urychluje za přítomnosti kyslíku. Za anaerobních podmínek degraduje PCE v podzemní vodě na TCE, DCE a vinylchlorid, částečně je mineralizován na CO₂ [36].

Vzhledem k tomu, že PCE je potenciální karcinogen, t.j. nemá podle U.S. EPA prahovou hodnotu účinku [38], měla by být jeho koncentrace v pitné vodě nulová, což však nelze docílit.

Trichlorethylen (TCE)

TCE je bezbarvá kapalina s toxickými účinky. Rozpustnost TCE činí při 20°C 100 mg/l. Je 1,46x těžší než voda a v plynném skupenství 4,53x těžší než vzduch [33].

TCE je obvykle používán jako rozpouštědlo v chemických čistírnách oděvů a při průmyslovém odmašťování kovových výrobků. Je součástí některých pesticidů. Při průmyslové činnosti často kontaminuje horninové prostředí a podzemní i povrchové vody. Těká do ovzduší. Předpokládá se, že expozice TCE ze vzduchu je větší než z potravin a pitné vody.

IARC zařazuje TCE do skupiny 3 a U.S. EPA do skupiny B2, tzn. že TCE nelze klasifikovat jako humánní karcinogen, je však karcinogenní pro zvířata [34]. Byl prokázán při toxických dávkách vznik tumorů plic a jater u různých druhů myši. TCE působí jako slabý mutagen u bakterií a kvasinek.

TCE se vyskytuje v životním prostředí. Předpokládá se, že obvyklý denní příjem ze vzduchu je 11 - 33 µg a z vody 2 - 20 µg. TCE byl nalezen i v potravinách. Např. v anglickém másle 10 mg/kg, vepřových játrech 60 mg/kg, jablkách 5 mg/kg, v sáčku čaje 60 mg/kg, v mléku 0,3 mg/kg [37].

TCE uniklý do ovzduší rychle reaguje zejména za smogových podmínek. Dochází ke vzniku fosgenu, dichloracetaldehydu a formylchloridu [36].

TCE, i když se jeho úkapy rychle odpařují, může pronikat i do podzemní vody, jelikož se silně neadsorbuje na zeminy. Adsorpce je v mnoha půdních typech nízká. Například u prachovito-jílovitých hlín činí 4 – 6 %. Biodegradace, hydrolýza a fotooxidace TCE jsou ve vodě velmi pomalé ve srovnání s vypařováním. V anaerobním prostředí v podzemní vodě může TCE degradovat na více toxické sloučeniny včetně vinylchloridu (IARC - 1. skupina - humánní karcinogen). Produktem jeho degradace je také trans, cis 1,2-DCE a 1,1-DCE [36].

Při akutní expozici má při inhalaci v koncentraci nad 1500 mg/m³ narkotické účinky. K bezvědomí u dospělých může dojít již při koncentraci 16 mg/l vzduchu (3000 ppm), čemuž je ekvivalentní orální dávka 40 - 50 ml TCE. Za smrtelnou dávku lze u lidí považovat 3 až 5 ml/kg tělesné váhy. TCE je rychle absorbován plicemi a gastrointestinálním traktem a distribuován do všech lidských tkání. Proniká i do placenty. Hromadí se v tukách. Jediněc metabolizuje 40 - 75% z přijatého TCE - většinou v játrech, částečně v plicích, možná i v ledvinách. Postupně vzniká trichlorethanol a kyselina trichloroctová. Vylučování se děje dechem a močí. TCE narušuje fyziologii centrálního nervového systému, poškozuje ledviny a játra. Smrt nastává zástavou dýchání, méně často primárním selháním srdečním nebo jaterním nebo edémem plic. Po vypití dochází k podráždění žaludku až haemorrhagii do sliznice. Při kontaktu s kůží dochází ke změnám podobným popáleninám. Kapalina nebo plyn působí popálení víček, spojivek. Při nižších koncentracích dráždí oči. TCE je cítit od koncentrace 20 ppm [37].

1,1-Dichlorethylen (DCE)

1,1-Dichlorethylen je bezbarvá nebo žlutá kapalina 1,218x těžší než voda a páry jsou 3,36x těžší než vzduch. Jedná se o látku toxickou, která je téměř nerozpustná ve vodě. Má charakteristický zápach. Je používána v průmyslu jako rozpouštědlo. 1,1-DCE je příležitostný kontaminant v pitné vodě. Vyskytuje se obvykle s jinými chlorovanými uhlovodíky [33].

Jeho narkotický účinek je slabý, dráždivý účinek je poměrně silný. Člověka dráždí koncentrace 0,1 g/m³. 1,1-DCE přijatý orálně nebo exhalací je většinou úplně adsorbován, extenzivně metabolizován a rychle vyměšován. Způsobuje narušení fyziologie centrálního

nervového systému a může působit toxicky na játra a ledviny u exponovaných lidí. Vstřebává se pokožkou. Při akutní expozici (při inhalaci) dráždí oči a horní cesty dýchací. Při koncentraci 4000 ppm (1,58 g/m³) způsobuje stav podobný opilosti, která může v několika minutách přejít až do bezvědomí. Při testech na laboratorních zvířatech bylo zjištěno poškození jater a ledvin [37].

Podle U.S. EPA je 1,1-DCE zařazen do skupiny C – potenciálně karcinogenní pro člověka. IARC zařadila tuto látku do skupiny 3 (nelze klasifikovat jako humánní karcinogen). Karcinogenita je prokázána omezeně na laboratorních zvířatech. Bylo zjištěno, že je genotoxický v mnoha testovacích systémech *in vitro*, ale nebyl účinný v dominantní letální zkoušce *in vivo*. V jedné inhalační studii vyvolával tumor ledvin u myší, ale v mnoha jiných studiích (včetně několika, v nichž byl podáván v pitné vodě) vyšel nekarcinogenní [34].

Cis a trans-1,2-Dichlorethylen

Jedná se o těkavou, vysoce hořlavou, bezbarvou kapalinu charakteristického nasládlého zápachu. Je omezeně rozpustný ve vodě, ale dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech. Průmyslově je využíván jako rozpouštědlo a k výrobě vinylchloridu. Dříve byl používán k neutralizaci olova v olovnatém benzínu. Vyskytuje se ve dvou formách (cis a trans). Jako kontaminant v podzemní vodě se často vyskytuje běžnější a nebezpečnější cis forma většinou spolu s dalšími chlorovanými uhlovodíky. Vzhledem ke svému lipofilnímu charakteru má tendenci hromadit se v sedimentech, v půdě a v biomase vodních organismů [36].

Cis a trans-1,2-DCE působí na centrální nervový systém. Narkotický účinek cis-1,2-DCE je silný a v minulosti byl využíván jako anestetikum. Znatelný je i jeho dráždivý účinek a je cítit od koncentrace 278 ppm. Letální dávka pro člověka je 0,5 g/kg tělesné hmotnosti. Akutní příznaky po zasažení cis a trans-1,2-DCE se projevují poškozením dýchacích orgánů, nevolností, zvracením, bolestmi hlavy, následně poškozením centrálního nervového systému, jater a ledvin. Při potřísnění dráždí pokožku. Při chronickém působení hrozí riziko onemocnění rakovinou, genetické poruchy, ztráta funkce ledvin a jater a bronchitida [39].

Vinylchlorid

Vinylchlorid je jedovatý, hořlavý, bezbarvý plyn nasládlé vůně s mírně narkotickými účinky. Plynný vinylchlorid je těžší než vzduch, je omezeně rozpustný ve vodě, rozpustný ve většině organických rozpouštědel. Jeho hořením vzniká oxid uhličitý a kyselina chlorovodíková. Dnes se vyrábí převážně termickým rozkladem 1,2-DCE. Polymerací vinylchloridu se vyrábí polyvinylchlorid [36].

Vinylchlorid působí na centrální nervový systém. Jeho inhalace má za následek podráždění očí a dýchacích cest, bolesti hlavy, závratě, poruchy koordinace, může dojít až k bezvědomí a smrti zástavou dechu. Chronická expozice způsobuje poškození jater a centrální nervové soustavy. Podle U.S.EPA je vinylchlorid mutagen a karcinogen, který způsobuje specifický druh rakoviny jater (angiosarkom), může však způsobovat i další typy rakoviny. U laboratorních zvířat vedla expozice vinylchloridu během těhotenství k potratům a vrozeným vadám [34].

4.2 Údaje o lokalitě

4.2.1 Všeobecné údaje

Skládka Písečná I sloužila provozovateli k ukládání zejména průmyslového kalu z galvanoven (galvanické kaly, odmašťovací lázně). Skládkování zde probíhalo zhruba v letech 1972 až 1980 [40]. Skládka se nachází v prostoru bývalého lomu, kde probíhala těžba spodnoturonských slínovců. **Podloží sklárky nebylo** v době jejího založení nijak **technicky zabezpečeno**. Nebylo realizováno těsnění dna sklárky, které by zabráňovalo úniku znečištění z tělesa sklárky do horninového prostředí, zejména do podzemních vod.

Skládka Písečná I se nachází vlevo od silnice Letohrad – Písečná na pozemcích č. 686 a 687/2 v k.ú. Červená. Situace umístění sklárky je patrná z mapových podkladů obsažených v Příloze č. 1.

Provozovatelem sklárky byl státní podnik OEZ Letohrad (v současnosti OEZ s.r.o.). Sanační práce na lokalitě prováděla společnost GEO s.r.o. a GEO Group a.s.

4.2.2 Přírodní poměry zájmového území

4.2.2.1 Geomorfologické a klimatické poměry

Geomorfologicky je území řazeno k Poorlické pahorkatině, podcelek Žamberská pahorkatina. Území je členité, morfologicky výrazný hřbet směru jihovýchod – severozápad, kde je skládka situována, dosahuje nadmořských výšek mezi 420 až 470 m n.m. Nadmořská výška v údolí Potočnice, která protéká jihozápadně od sklárky, se pohybuje kolem 370 m n.m. Nadmořská výška sklárky se pohybuje zhruba mezi 425 až 430 m n.m.

Z klimatologického hlediska lokalita náleží do mírně teplé klimatické oblasti. Nachází se na rozhraní klimatických okrsků B8 (vlhký, vrchovinový) a B10 (velmi vlhký, vrchovinový). Průměrná roční teplota se pohybuje kolem 7 °C a průměrný roční úhrn srážek činí 739 mm (období 1931 až 1960 stanice ČHMÚ Letohrad). V Tabulce č. 3 jsou uvedena základní klimatologická data zjištěná v letech 2001 až 2005 [1].

Tabulka č. 3: Průměrné měsíční teploty (°C) a úhrny srážek (mm) - Letohrad

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	průměr úhrn
2001	t	-1,04	-0,75	3,4	7,9	15,9	15,9	20,5	16	12,3	12,1	1,9	-3,3	8,4
	srážky	44,2	40,1	65,4	40,3	74,5	123,5	167,7	69,7	101,8	31	91,3	73,1	922,6
2002	t	-2,1	3	5,16	4,7	11,5	18,6	21,6	20,7	12,3	6,2			10,2
	srážky	60,4	129	34,1	34,1	39,4	70,3	102,1	99,3	56,6	113,2			738,5
2004	t	-4,58	-0,23	3,04	9,04	12,12	17,2	18,3	18,87	13,32	9,4	3,25	-0,16	8,3
	srážky	79,2	57,2	17,5	36,3	31,5	56,3	52,4	97,4	53	70,9	106,9	34,4	693,0
2005	t	-0,45	-3,3	0,25	9,1	14,12	17,8	18,3	16,1	13,9	8,52	2,56	-1	8,0
	srážky	123,4	72,5	35	29,3	129,9	36,4	139,9	58,5	30,5	3,4	41,5	97,3	797,6

Z uvedených dat je zřejmé, že průměrná roční teplota se v zájmovém území pohybuje kolem 8 °C a roční úhrny srážek zhruba v rozmezí 700 až 900 mm. Nejvyšší srážkové úhrny jsou zaznamenávány obvykle v červenci. Výjimku představoval velmi suchý rok 2004, kdy byla maxima srážkových úhrnů v listopadu.

4.2.2.2 Geologické poměry

Skládka se nachází v území s mimořádně složitou geologickou stavbou. Z hlediska regionálně geologického členění je lokalita situována na rozhraní dvou regionálně geologických jednotek – poorlické brázdy (perm) a kyšperské synklinály, která spadá do východní části České křídové pánve. Hranice mezi oběma strukturami má zhruba shodný průběh s hydrogeologickou rozvodnicí (směr jihovýchod – severozápad) s posunutím směrem k jihozápadu. Ohraničení křídové výplně kyšperské synklinály vůči permu poorlické brázdy je dáno zlomovým pásmem JV-SZ směru (tzv. kyšperský zlom).

Permské sedimenty jsou zastoupeny monotónním komplexem pískovců, slepenců a jílovců charakteristické červenohnědé barvy. Výplň severní části kyšperské synklinály tvoří komplex svrchnokřídových sedimentů cenomanského až střednoturonského stáří. Celková mocnost křídových sedimentů byla v okolí lokality ověřena vrtem LT-2 Letohrad, který prošel křídovými sedimenty v mocnosti 203 m. Podloží křídý tvoří proterozoické metamorfity. V *Tabulce č. 4* uvádím stratigrafické členění svrchní křídý v kyšperské synklinále včetně hydrogeologické charakteristiky jednotlivých stratigrafických stupňů [40, 41].

Tabulka č. 4: Stratigrafie kyšperské synklinály

stratigrafický stupeň	mocnost	litologický charakter	hydrogeologická charakteristika
STŘEDNÍ TURON	85 – 100 m	pískovce	kolektor
		prachovce	kolektor až poloizolátor
		slínovce	izolátor
SPODNÍ TURON	55 – 75 m	pískovce, prachovce	kolektor
CENOMAN	max . 30 m	pískovce, slepence	kolektor
		jílovce	izolátor

Geologické poměry zájmové lokality byly rovněž ověřeny při vrtných pracích, které byly realizovány v rámci průzkumných prací. V *Tabulce č. 5* jsou uvedeny petrografické popisy některých hydrogeologických vrtů. Realizací vrtů HV-1 a HV-2 byly získány poznatky o detailních geologických a hydrogeologických poměrech v bezprostředním okolí skládky Písečná ve směru do kyšperské synklinály a byla tak ujasněna pozice skládky v rámci geologické stavby území. Skládka je situována v okrajovém výchozu spodnoturonských sedimentů, které v prostoru vrtu HV-1 zasahují do hloubky 36 m p.t. Podložní sedimenty cenomanu byly dokumentovány v mocnosti 6 m, tj. do hloubky 42 m p.t. Podloží křídý je tvořeno svorovými proteroziockými rulami. Vrt HV-2 je situován již v místě, kde na spodnoturonské sedimenty nasedají slínovce a prachovce středního turonu [40]. V kyšperské synklinále, resp. ve zlomovém pásmu kyšperského zlomu jsou dále situovány vrty HV-3 (97,5 m p.t., v roce 2006 po vyčištění od nežádoucího materiálu do konečné hloubky 85 m p.t.) a HV-4 (176 m p.t.) [42]. Vrt TX-4 je situován v oblasti permu a byl vybudován mimo jiné za účelem monitoringu jakosti vod směrem k domovním studnám v obci Písečná a k jímacímu území Dolní Dobrouč, kde je využívána permská zvedeň. V permu poorlické brázdy jsou dále situovány vrty TX-3 (20 m p.t.) a TX-5 (20 m p.t.).

Tabulka č. 5: Petrografické popisy vybraných vrtů

vrt	rok realizace	hloubka (m p.t.)	petrografický popis		stratigrafie
			hloubka (m)	popis	
HV-1	1994	79	0,0-3,0	kamenitá suť	kvartér
			3,0-24,0	světle žlutohnědý prachovitý pískovec	spodní turon
			24,0-36,0	tmavošedý prachovec	cenoman
			36,0-39,0	tmavošedý glaukonitický pískovec	
			39,0-42,0	žlutý střednozrnný pískovec	
			42,0-79,0	červenohnědá svorová rula	proterozoikum
HV-2	1994	90	0,0-0,5	okrově hnědá jílovitá hlína	kvartér
			0,05-2,0	žlutohnědý jíl s úlomky pískovců	střední turon
			2,0-9,0	suť žlutohnědých pískovců	
			9,0-90,0	tmavošedý prachovec až prachovitý slínovec	
HV-3	1996	97,5*	0,0-4,0	hlína	kvartér
			4,0-79,7	prachovec	střed. až spod. turon
			79,7-88,5	pískovec, hrubozrnný, pevný, zelenošedý	
			88,5-94,5	pískovec rezavě žlutý	cenoman
			94,5-97,5	pararula rudofialové barvy	proterozoikum
HV-4	1996	176	0,0-6,0	hlína	kvartér
			6,0-24,5	slínovec	střední turon
			24,5-26,8	slinitý prachovec	
			26,8-34,2	pískovec	
			34,2-90,5	slínovec	
			90,5-139,6	prachovec	spodní turon
			139,6-162,7	slínovec	cenoman
			162,7-174,1	pískovec	
HV-5	1997	33	0,0-1,6	silně navětralé pískovce až slepence	cenoman
			1,6-2,5	červenohnědá svorová rula silně tekton. naruš.	proterozoikum
			2,5-5,0	červenohnědá navětralá svorová rula	
			5,0-33,0	kompaktní rula	
HV-6	2001	35	0,0-1,5	červenohnědá hlína, jílovitopísčítá, z části nav.	kvartér
			1,5-4,5	červenohnědá hlína s příměsí rulového eluvia	proterozoikum
			4,5-35	červenohnědá rula silně tektonicky porušená	
HV-7	2001	35	0,0-2,2	červenohnědá hlína, jílovitopísčítá	kvartér
			2,0-4,2	červenohnědá hlína s úlomky ruly	proterozoikum
			4,2-35	červenohnědá rula	
HV-8	2001	35	0,0-1,8	jílovitá okrově hnědá hlína	kvartér
			1,8-2,5	červenohnědý písčitý jíl	proterozoikum
			2,5-4,2	rulové eluvium	
			4,2-35,0	červenohnědá rula	
HV-9	2001	35	0,0-0,5	jílovitopísčítá hnědá hlína	kvartér
			0,5-3,0	jílovitopísčítá hnědá hlína s úlomky písk. a rul	proterozoikum
			3,0-4,5	písek slídnatý, hnědý, s úlomky ruly	
			4,5-10,0	červenohnědá navětralá rula	
			10,0-35,0	červenohnědá rula, od cca 13 m silně tekt. poruš.	
TX-4	1995	20	0,0-2,0	červenohnědá hlína, jílovitopísčítá	kvartér
			2,0-20,0	červenohnědý střednězrnný pískovec	paleozoikum - perm

* Poznámka: při zprůchodňování vrtu v roce 2006 (odstranění dřevního materiálu z výstroje vrtu) byl vrt obnoven do konečné hloubky 85 m, kde bylo ověřeno podloží

4.2.2.3 Tektonické poměry

Skupina provedených vrtů poskytla v rámci zájmového území soubor relativně spolehlivých dat o stratigrafických rozhraních, mocnostech souvrství a jejich pozici vzhledem k tektonické struktuře zájmového území. Bylo možno sestavit mapy izolinií nadmořských výšek pro rozhraní spodní turon – cenoman a izolinie cenomanského souvrství (mapy obsaženy v *Příloze č. 1*). Ve vztahu k tektonice území se skládka Písečná nachází při jihozápadním okraji kyšperské synklinály v poruchovém pásmu kyšperského zlomu. Vrt HV-3 je situován uvnitř pásma na jihozápadním okraji zlomového systému. Výška skoku oproti osově části kyšperské synklinály činí 120 m. Vrt HV-4 je situován již za zlomovým pásmem kyšperského zlomu směrem k ose struktury. Současné jímací objekty města Letohrad jsou situovány v prostoru bezprostředního průniku obou výše uvedených zlomových systémů [42].

Tektonické poměry zájmového území byly mimo jiné ověřeny geofyzikálním průzkumem, který byl realizován v roce 1994. Geofyzikální měření bylo provedeno metodou VDV. Měření dokumentovalo tektonické porušení spodnoturonských sedimentů v podélném směru severozápad – jihovýchod (linie zlomového pásma kyšperského zlomu) a dále příčné porušení ve směru zhruba jihozápad – severovýchod, tj. směrem od osy kyšperské synklinály [40]. Další geofyzikální měření bylo na lokalitě realizováno v roce 2008, kdy byly využity tři geoelektrické metody (kombinované profilování KP, dipólové elektromagnetické profilování DEMP a multielektrodová odporová metoda). Měření bylo vymezena skrytá elevační struktura proterozoických rul, která probíhá delší osou lokality ve směru SZ-JV. Omezení této struktury proti křídovým sedimentům na SV tvoří tektonická porucha nebo porušená zóna ukloněná pravděpodobně k SV (struktura kyšperského zlomu), omezení proti permským sedimentům na JZ tvoří podobná porucha ukloněná zhruba 45° k JZ. Byly interpretovány tři příčné poruchy směru SV-JZ, které segmentují rulovou strukturu a částečně zasahují i do přilehlých sedimentárních formací. Dvě severnější přetínají areál skládky a jejich reálnost potvrzuje i existence silně tektonicky porušené ruly v některých dosud realizovaných vrtech z tohoto prostoru. Nejsevernější interpretovaná příčná porucha je pravděpodobně ukloněna k SZ [43].

Pozice skládky a jednotlivých vrtů v zájmovém prostoru je vzhledem k tektonice území rovněž interpretována prostřednictvím geologických řezů (*Příloha č. 2*) [42].

4.2.2.4 Hydrogeologické poměry

Z hydrogeologického hlediska spadá zájmové území do dvou hydrogeologických rajónů. Jedná se o rajón Poorlická brázda (rajón 521) a rajón Kyšperská synklinála – severní část (rajón 526) [44 - 46].

V rámci rajónu **Poorlická brázda** se vydatnější oběh podzemní vody váže na vrstvy pískovců a slepenců a zóny tektonického porušení těchto hornin. Negativním faktorem pro vznik vydatnějšího oběhu podzemní vody je obecně vysoký podíl jílovité složky v sedimentech a převážně horizontální uložení vrstev. Vodárensky je podzemní voda v permských sedimentech využívána v jímacích územích Hnátnice, Dolní Dobrouč, Trpík a Žampach.

Rajón **Kyšperská synklinála** představuje vodohospodářsky mimořádně významné území. Vodárensky využívaná zvodeň se vytváří v pískovcích a prachovcích spodního turonu. Toto prostředí je charakteristické kombinovanou průlino-puklinovou propustností. V infiltračním území (tj. v prostoru povrchových výchozů spodnoturonských sedimentů) má zvodeň volnou, hluboko zakleslou hladinu (několik desítek metrů). V prostoru akumulace má spodnoturonská zvodeň napjatou hladinu. Výtlačná úroveň spodnoturonské zvodně v prostoru Letohradu se pohybuje v nadmořské výšce zhruba 378 m n.m. Prostředí spodnoturonských sedimentů je charakteristické mimořádně příznivými hydraulickými parametry. Koeficient transmisivity se

pohybuje v řádu $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$. Využitelná vydatnost vodárenských vrtů se pohybuje řádově v desítkách l/s. Zvodeň je drenována Tichou Orlicí v prostoru jímacího objektu Štola Letohrad v místě, kde se údolí řeky hluboce zařezává do křídových sedimentů. Artéský strop spodnoturonské zvodni tvoří slinitoprachovité sedimenty středního turonu (bazální část o mocnosti odhadované na cca 20 m). V nadložních prachovcích středního turonu se vytváří zvodeň s převážně volnou hladinou, která je odvodňována do Tiché Orlice. Oběh podzemní vody ve střednoturonské zvodni je vázán na puklinové systémy prachovců a křemitých prachovců, při lokálním výskytu vrstev pískovců se k puklinové propustnosti přidružuje propustnost průlinová. Koeficient transmisivity střednoturonské zvodně v oblasti Letohradu se pohybuje v širokém rozmezí 10^{-3} až $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ [47, 48].

Za účelem ověření hydrogeologických poměrů na zájmové lokalitě a v jejím širším okolí byla realizována řada průzkumných prací lokálního i regionálního charakteru, a to zejména s ohledem na vodohospodářský význam území. Práce regionálního charakteru jsou podrobně vyhodnoceny v citované literatuře [49 - 52]. V rámci těchto prací byla například ověřena vzájemná souvislost jímacích území Žamberk a Letohrad. Součástí prací lokálního charakteru byly rovněž hydrodynamické zkoušky, ze kterých vzešly údaje charakterizující přesněji hydraulické parametry dané lokality.

V následující *Tabulce č. 6* jsou pro úplnost uvedeny některé koeficienty transmisivity zjištěné v rámci hydrodynamických zkoušek [40, 53]. Hydrogeologické poměry na lokalitě jsou dále interpretovány mapou hydroizohyps, která je obsažena v přílohové části práce (*Příloha č. 1*). Pozice skládky vzhledem k jímacím územím je patrná z mapového podkladu [40] obsaženého rovněž v *Příloze č. 1*.

Tabulka č. 6: Hydraulické parametry prostředí

vrt	koeficient transmisivity (m^2/s)		HPV před HDZ (m p.t.)	rok realizace HDZ
	ČZ	SZ		
HV-1	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	78,43	1994
HV-2	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	89,29	1994
TX-4	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}, 5,3 \cdot 10^{-4}$	19,64	1995
HV-7	$3,0 \cdot 10^{-6}$	-	5,68	2002
HV-8	$4,0 \cdot 10^{-6}$	-	7,58	2002
HV-9	$6,0 \cdot 10^{-6}$	-	4,44	2002

Zásadní informací, která vyplývá ze zjištěných dat, je skutečnost, že **skládka se nachází v oblasti s velmi nepříznivou hydrogeologickou pozicí**, a to v těsné blízkosti kyšperského zlomu. Průzkumnými pracemi bylo prokázáno, že dochází k šíření kontaminace z prostoru skládky do oblasti kyšperské synklinály a tedy k **ohrožení kvality podzemních vod ve vodárensky využívaných zdrojích**. Tento fakt byl hlavním důvodem pro realizaci sanačních prací.

4.2.2.5 Hydrologické poměry

Hydrologicky zájmové území spadá do povodí Potočnice (hydrologické pořadí 1-02-02-30). Jedná se o dílčí povodí řeky Tichá Orlice. Na řece Potočnici nejsou správcem toku prováděna žádná specifická měření. Dostupné jsou údaje o Tiché Orlici, na které jsou instalovány limnigrafy na čtyřech profilech. V následující *Tabulce č. 7* jsou uvedeny dlouhodobé průměrné průtoky zjištěné na těchto profilech.

Tabulka č. 7: Dlouhodobé průměrné průtoky na Tiché Orlici (m^3/s)

profil (limnigraf)	Q_a (dlouhodobý průměrný průtok)
Lichkov	1,02
Sobkovice	1,18
Dolní Libchavy	3,36
Čermná nad Orlicí	6,99

Zdroj: ČHMÚ

4.2.3 Prozkoumanost území

Skládka Písečná I a její širší okolí bylo předmětem řady průzkumných prací, které byly realizovány ve vztahu k sanaci skládky jako takové, a dále pak ve vztahu k ohrožení vodohospodářsky využívaných zdrojů vod. Výsledky a závěry jednotlivých průzkumných akcí jsou obvykle obsahem podrobně zpracovaných zpráv, které uvádím v seznamu použité literatury [54-75]. Účelem této kapitoly rigorózní práce je stručné shrnutí závěrů jednotlivých etap průzkumu zájmového prostoru. Pro přehlednost jsem v *Tabulce č. 8* zpracovala chronologický přehled prací na lokalitě.

Tabulka č. 8: Chronologický přehled prací na lokalitě

období	realizované práce
1987 - 1994	Vybudování základního kontrolního systému jakosti vod (vrty TX-1 až TX-3), monitoring kvality podzemních vod
1994 - 1995	Zpracování analýzy rizika, rozšíření stávajícího systému hydrogeologických vrtů o TX-4, HV-1 a HV-2, monitoring
1996 - 1997	Vybudování vrtů HV-3 a HV-4, sanace tělesa skládky (vymístění odpadů a kontaminovaných zemin), monitoring a doprůzkum podloží skládky, vybudování vrtu HV-5
1997 - 1998	Monitoring jakosti podzemních vod, doporučení třetí etapy sanace
2001 - 2002	Předsanační etapa prací, vybudování vrtů HV-6 až HV-9, monitoring
2003 - 2004	Přípravné práce pro třetí etapu sanace (vybudování elektropřípojky a instalace technologie), monitoring, poloprovoz sanace
2004 - dosud	Provoz sanačního čerpání podzemních vod a ventingu, monitoring
2006	Zprůchodnění vrtu HV-3, vybudování šikmých zasakovacích vrtů a zahájení zpětného zasakování přečištěných vod
Listopad 2008	Pilotní test aplikace nanoželeza, vybudování aplikačních vrtů AV-1 až AV-8, monitorovacích vrtů HV-10 a HV-11
Říjen 2009	Vybudování aplikačních vrtů AV-9 až AV-23, monitorovacích vrtů HV-12 a HV-13
Prosinec 2009	Aplikace nanoželeza – 1. kolo

4.2.3.1 Výsledky průzkumných prací

Kontrolní systém jakosti podzemních vod (1987-1994)

V rámci tohoto průzkumu byly jihozápadně od tělesa skládky (v oblasti permu) vybudovány vrty TX-1 a TX-2. V roce 1994 byl systém doplněn o vrt TX-3. Vrt je hluboký 20,4 m a ve svém sledu zastihl 6 m mocné kvartérní sedimenty (písčité jíly a písky), v jejich podloží pak permské pískovce a prachovce. Monitoring podzemních vod z těchto vrtů prokázal negativní ovlivnění jakosti vod, a to zejména kovy, kyanidy a chlorovanými uhlovodíky [40].

V roce 1988 proběhl v blízkosti skládky vyhledávací průzkum pro skládku komunálního odpadu. V rámci těchto prací byly vybudovány vrty PX-1 až PX-5 o hloubce 4 m, které byly v letech 1988 až 1991 využívány jako monitorovací. Vzhledem k jejich hloubce však neposkytovaly zásadní informace o kvalitě podzemních vod v zájmovém prostoru [54 - 58].

Průzkum v rámci zpracování analýzy rizika (1994)

Nutnost realizace doplňujících průzkumných prací byla vyvolána zejména nově zjištěnými skutečnostmi při budování vrtu TX-3, který je situován v prostředí permských sedimentů. Vzhledem k tomu, že vlastní skládka se nachází v oblasti spodnoturonských sedimentů a že hydrogeologické objekty V-1 Lukavice, LT-1 a LT-2 Letohrad a Štola Letohrad vykazovaly dlouhodobě vysoké koncentrace chlorovaných ethylenů, bylo nezbytné ověřit možnost šíření kontaminantu za geografickou rozvodnici, tedy směrem do kyšperské synklinály.

V rámci zpracování analýzy rizika byl proveden průzkum, který potvrdil jednak výraznou kontaminaci látkami uhlovodíkového typu a těžkými kovy vlastního tělesa skládky a částečně i horninového prostředí v jejím nejbližším okolí. Provedeným **geofyzikálním průzkumem** bylo dokumentováno tektonické porušení spodnoturonských sedimentů v podélném směru severozápad-jihovýchod (linie zlomového pásma kyšperského zlomu) a dále příčné porušení ve směru zhruba jihozápad-severovýchod, tj. směrem do osy kyšperské synklinály.

V průběhu zpracování analýzy rizika byly rovněž provedeny **vrtné práce**. Byly vybudovány hydrogeologické objekty TX-4, HV-1 a HV-2 (viz kapitola 4.2.2.2), které doplnily stávající systém kontrolních vrtů. Dále byly realizovány odběry a následně **chemické analýzy vzorků podzemních vod** z jednotlivých hydrogeologických objektů. Z výsledků analýz zřetelně vyplynulo, že dominantními kontaminanty na zájmové lokalitě jsou chlorované ethyleny a že **dochází k migraci kontaminantů do vodohospodářsky významné struktury** (kyšperské synklinály). Bylo **potvrzeno negativní ovlivnění kvality podzemních vod** jednak **v oblasti permu** a dále pak, vzhledem k mimořádně složitým strukturně geologickým a hydrogeologickým poměrům zájmového území, i **zvodně spodnoturonské** (v jejíž infiltrační oblasti se skládka nachází) a nadložní **zvodně střednoturonské**.

Skládka Písečná byla na základě výsledků prací označena za **dominantní zdroj znečištění vodárensky využívané spodnoturonské zvodně** v oblasti Letohradu a byla **doporučena sanace skládky** spočívající v odtěžení uložených odpadů a sanačním čerpání podzemních vod.

Další průzkumné a monitorovací práce

Řada dalších průzkumných prací byla provedena již v rámci vlastní sanace skládky a výsledky těchto prací jsou podrobně popsány ve zprávách uvedených v seznamu použité literatury [59 - 75]. Výsledky těchto prací jsou podrobněji komentovány rovněž v *Kapitole 6* této práce.

5 METODIKA PRACÍ

5.1 Přehled metod stanovení základních ukazatelů

Chemická stanovení jednotlivých sledovaných ukazatelů byla prováděna v akreditovaných laboratořích, převážně v laboratoři společnosti Vodní zdroje GLS Praha a.s. Při chemických stanoveních byly respektovány příslušné normy a dodržovány schválené operační postupy.

- Stanovení těkavých organických látek ve vodě – plynová chromatografie [76]
- Stanovení pH – potenciometrie [77]
- Stanovení Fe^{2+} , Fe_{celk} – spektrometrie [78]
- Stanovení CHSK_{Cr} – metoda ve zkumavkách [79]
- Stanovení konduktivity – konduktometrie [80]

Měření fyzikálně chemických parametrů bylo prováděno *in situ*. Měření jednotlivých parametrů *in situ* je prováděno umístěním čidla přímo do podzemní vody ve vrtu, čímž nedochází k ovlivnění výsledků měření manipulací s podzemní vodou (přečerpávání, přelévání apod.). K měření *in situ* byla použita následující přenosná měřicí zařízení.

- Měření vodivosti – Cond 315i s vestavěným teplotním čidlem a elektroda TetraCon 325
- Měření pH – pH metr WTW pH330i a kombinovaná skleněná pH elektroda s vestavěným teplotním čidlem
- Měření koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vodě – mikroprocesorový oximetr s kyslíkovým čidlem WTW Oxi 197i s galvanickou elektrodou
- Měření redoxpotenciálu – přístroj WTW pH 197 s kombinovanou elektrodou SensoLyt PtA

5.2 Metodika sanačních prací

V následujících kapitolách jsou podrobněji popsány jednotlivé metody sanace uplatněné na skládce Písečná.

5.2.1 I. etapa sanace - vymístění odpadů

5.2.1.1 Technické a vrtné práce

Na základě doporučení analýzy rizika byla schválena a realizována varianta **vymístění uložených odpadů** a jejich následná likvidace v souladu s platnými právními předpisy [40]. Vymístění skládky probíhalo v období září 1996 až červenec 1997. Kromě odpadů byly zároveň částečně odtěženy i pravděpodobně kontaminované zeminy, bylo provedeno dočištění dna, boků skládky a hrázky obslužné komunikace od kontaminovaných materiálů. V rámci uvedených sanačních prací bylo odtěženo zhruba 4000 m³ kalů a 2600 m³ kontaminovaných zemín [60].

Kaverna vzniklá odtěžením byla zavezena inertním materiálem, těleso bylo překryto **těsnicí fólií** a byla provedena biologická rekultivace (výsadba dřevin). Rekultivace skládkového prostoru byla ukončena na jaře 1998.

V bezprostřední blízkosti skládky byl **vybudován vrt HV-5**. Vrt HV-5 je situován na jihovýchodním okraji skládky v oblasti styku křídových sedimentů a podložních proterozoických metamorfitů a sedimentů permu. Vrt je situován ve zlomovém pásmu, proto nelze zachycenou zvědeň jednoznačně specifikovat. Hladina podzemní vody se pohybuje v hloubce kolem 7 m p.t. [53]

5.2.2 II. etapa sanace - sanační čerpání podzemních vod a venting

Před zahájením další etapy sanace byly na zájmové lokalitě vybudovány 4 nové hydrogeologické objekty (vrty HV-6 až HV-9), které byly geodeticky zaměřeny a byly na nich realizovány hydrodynamické zkoušky. Dále byly provedeny odběry vzorků podzemních vod a půdního vzduchu, které byly podrobeny chemickým analýzám. Na základě těchto prací byl získán detailnější obraz o přírodních poměrech na lokalitě. Byly potvrzeny vyšší koncentrace chlorovaných ethylenů v podzemních vodách v oblasti vrtů HV-6 až HV-8 (ve srovnání s původními vrty TX-3 a HV-5) a tedy upřesněna pozice centra kontaminačního mraku. V podzemních vodách ve vrtu HV-6 byla potvrzena kontaminace látkami charakteru NEL. Z hlediska posouzení vývoje znečištění byla zjištěna mírná sestupná tendence úrovně znečištění nebo dokumentována její stagnace [63].

Druhá etapa sanačních prací byla navržena s ohledem na výsledky průzkumných prací provedených na lokalitě. V průběhu let 2003 a 2004 byly dokončeny veškeré nutné instalační práce a byl zahájen měsíční poloprovoz sanace podzemních vod a ventingu, na který navázal řádný provoz sanace [64].

Princip sanace

Sanační zásah na lokalitě Písečná zahrnuje sanační čerpání kontaminovaných podzemních vod, jejich následné čištění na sanačních stanicích a provoz ventingu. Do sanačního systému byly napojeny vrty HV-5, HV-6, HV-7, HV-8, HV-9 a TX-3.

Vzhledem ke kombinovanému znečištění v části lokality, kde bylo vedle znečištění chlorovanými ethyleny zjištěno i masivní znečištění ropnými látkami, bylo nutné oproti klasickému strippingu zařadit samostatnou sanační stanici, která zajišťuje odstranění ropných látek z čerpané podzemní vody. Přes tento sanační stupeň jsou čištěny i podzemní vody čerpané z vrtů HV-6 až HV-8.

Sanační zařízení se skládá z několika dílčích jednotek. **Sanační centrum I** slouží k přečištění podzemní vody čerpané z vrtů HV-6 až HV-8, kde se jedná o kombinované znečištění chlorovanými ethyleny a ropnými látkami. Podzemní voda je shromažďována v akumulární nádrži. Prvním krokem je odstranění železa z čerpané vody oxidací a koagulací. Přitom se ropné látky sorbují na vločky hydroxidu železitého a jsou spolu s nimi separovány do kalu. Separace je zajištěna v gravitačním usazováku s intenzifikací flokulací polyelektrolytem. Kal je akumulován v zásobníku. Po odstranění ropných látek a železa je voda z lamelového usazováku odváděna na stripovací stanici – sanační centrum II. **Sanační centrum II** se skládá ze 2 stripovacích kolon a tří nádrží. Do nádrže č. 1 je čerpána jednak voda ze sanačního centra I (voda z HV-6, HV-7 a HV-8 zbavená NEL a železa) a dále podzemní voda čerpaná z ostatních vrtů HV-5, HV-9 a TX-3. Z nádrže I je voda čištěna přes stripovací kolonu I, po přečištění je akumulována v nádrži II. Z nádrže II je následně vedena přes stripovací kolonu II a poté je odváděna do nádrže III, ze které je následně vypouštěna do recipientu. Uvolněné

chlorované ethyleny jsou sorbovány na filtry s aktivním uhlím s celkovou náplní 600 kg aktivního uhlí.

Sanace nesaturované zóny znečištěné chlorovanými ethyleny a zóny obnažené sanačním čerpáním je zajišťována provozem ventingu. Vzduch odsávaný z jednotlivých vrtů je odváděn přes slučovač a filtry s aktivním uhlím. **Ventingová stanice** je umístěna v ocelovém kontejneru. Množství odsávaného vzduchu je zaznamenáváno plynoměrem.

Sanační centrum III (stripování podzemních vod jímáných v jímacím území Letohrad, tj. objekty Štola a vrt LT-2) je provozováno v případě neuspokojivého vývoje koncentrací CIU ve vodárensky využívaných zdrojích.

Ve druhém pololetí 2006 byly na lokalitě vybudovány dva šikmé vrty určené ke **zpětnému zásaku** přečištěných vod. Vrt V-1 byl vrtán s odklonem (od svislice) 70° a je dlouhý 33,6 m. Perforace výstroje je od 18 m do konečné hloubky. Vrt V-2 byl vrtán s odklonem 81° , je dlouhý 48 m a jeho výstroj je perforována v úseku 32 až 48 m [67]. Směr vrtů byl určen do prostoru bývalého tělesa skládky s cílem nejen zvýšit množství čerpaných vod, ale rovněž s ohledem na možnost vymývání kontaminantů z prostředí směrem k čerpaným objektům. V září 2006 bylo instalováno potrubí pro zpětný zásak vod. Do šikmých vrtů byl původně sveden veškerý objem přečištěných vod. Docházelo k tomu, že vpouštěné vody se nezasakovaly do potřebného prostoru, ale vracely se preferenční cestou (vrtáním narušené bezprostřední okolí výstroje vrtu) směrem od tělesa skládky k ústí vrtů (osazené v betonových šachticích). Množství zasakovaných vod bylo tedy omezeno tak, aby k tomuto jevu nedocházelo. Protože však dané prostředí má velmi omezenou jímovost, je množství zasakovaných vod minimální (odhadem 0,5 l/min) a pravděpodobně nemá na intenzitu sanace očekávaný pozitivní dopad. Vrty jsou opatřeny tlakovým zhlavím a lze je tedy využít k zatlačení přečištěných vod. Na základě konzultací se zhotovitelem vrtů však lze předpokládat, že v návaznosti na nízkou propustnost daného prostředí dojde při zvýšení tlaku k vytvoření jiné jediné preferenční cesty pro zasakovanou vodu a může dojít k protržení krycí fólie položené na skládkovém tělese a k porušení její funkce.

5.2.3 III. etapa sanace - intenzifikace sanace redukcí *in situ*

Další sanační metodou, která byla na lokalitě uplatněna, je intenzifikace sanace metodou *in situ* chemické redukce chlorovaných ethylenů nanoželezem.

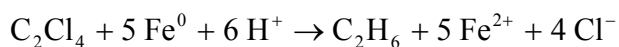
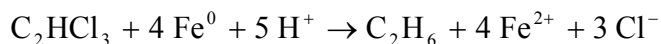
5.2.3.1 Princip metody

Princip metody spočívá v injektáži nanočástic Fe do aplikačních vrtů s cílem vytvořit v prostředí chemické reduktivní podmínky, kdy oxidující se nanoželezo uvolňuje elektrony schopné **redukovat CIU na uhlovodíky nechlorované**. Tato metoda již byla odzkoušena v laboratorních i reálných podmínkách. Představuje proces **bezpečný ze zdravotního hlediska**.

Již dříve bylo známo, že Fe^0 piliny či drobné kuličky mají silný redukční účinek a jsou proto využívány v reakčních branách propustných hydraulických bariér. Ve srovnání s železnými pilinami milimetrových či centimetrových rozměrů mají nanočástice nesrovnatelně větší povrch ($30 \text{ m}^2/\text{g}$ ve srovnání s $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) a i větší reaktivitu [7]. Dalšími výhodami nanoželeza ve srovnání s makroskopickým železem je např. pohyblivost částic v podzemní vodě oproti statické reaktivní stěně, jednoduchá aplikace do vrtů a vyšší rychlost rozkladných reakcí [81].

Na povrchu železných pilin dochází k redukčnímu rozkladu halogenderivátů. Při tomto rozkladu působí Fe^0 jako donor elektronů a chlorovaný uhlovodík, který je z pohledu reakce

redukovanou sloučeninou, je akceptor elektronů. Při této reakci jsou halogenderiváty transformovány na méně toxické sloučeniny. Dva nejběžnější chlorované ethyleny TCE a PCE jsou transformovány podle těchto reakcí:



Výhodou nanočástic na bázi Fe^0 oproti např. biodegradačním reakcím je, že vzniká podstatně méně chlorovaných meziproductů či konečných produktů (např. vinylchlorid) bez nutnosti změny podmínek. I zde však byly pozorovány, pro jednotlivé chlorované etheny (PCE, TCE, cis-DCE, VC) různé rychlosti degradace. Tento fakt může vést k určité akumulaci méně chlorovaných uhlovodíků, které jsou však příslušnými reakcemi dále odbourávány. Dalším faktem, který přispívá k tvorbě meziproductů, je mikrobiální redukce, která v případě příznivých podmínek může doprovázet aplikaci nanočástic. I v tomto případě je však podíl těchto látek velmi malý. Mikrobiální podpora dehalogenace je považována za pozitivní jev, zejména v závěrečných fázích sanačního procesu, kdy nanočástice v horninovém prostředí působí již jen s omezenou účinností [81].

5.2.3.2 Přípravné práce

Pro návrh účinného sanačního systému bylo nezbytné provést laboratorní zkoušky s podzemní vodou a zeminou ze zájmové lokality. Laboratorní experimenty, které byly realizovány subdodavatelsky, představují soubor prací k prvotnímu ověření metody, k určení rychlosti reakce a k odvození optimální koncentrace použití nanoželeza. V rámci přípravných prací byl dále proveden pilotní test aplikace přímo na lokalitě.

Laboratorní zkoušky

Pro testy bylo použito komerční nanoželezo RNIP-10E od firmy Toda Kogyo Corp., Japonsko. Experimenty proběhly formou třepacích testů, při kterých byla stanovována účinná koncentrace nanoželeza a kinetika procesu odbourávání. Pro dávkování nanoželeza byla připravena pracovní suspenze příslušným naředěním dodaného materiálu, která byla před dávkováním mixována v inertní atmosféře minimálně po dobu 15 minut. Koncentrace nadávkovaného nanoželeza byla ověřena napipetováním stejného množství do destilované vody, rozpuštěním v koncentrované kyselině chlorovodíkové a fotometrickým proměřením. Jako reakční nádoby byly použity litrové skleněné prachovnice. Pro třepání byla použita rotační třepačka s dobou zdržení v krajních pozicích 3 minuty, třepání probíhalo při teplotě 20°C. Pro experimenty byla kontaminovaná voda a zemina z lokality nadávkována do skleněných vzorkovnic v hmotnostním poměru 1:2 (400 g zeminy, 800 g vody), zemina byla navažována bez předchozího sušení. Pro ustavení rovnováhy mezi pevnou a kapalnou fází byly před dávkováním činidla takto připravené vzorky třepány na rotační třepačce po dobu 72 hodin. Testováno bylo 6 různých koncentrací nanoželeza (0,28, 0,69, 1,38, 2,06, 4,13 a 6,88 g/l) a současně bylo provedeno jedno slepé stanovení bez přídavku nanoželeza. Vzorky byly třepány na rotační třepačce po dobu 8 dní, po té byly odebrány vzorky kapalně i pevně fáze včetně měření pH a ORP_H v kapalném podílu.

Kinetické třepací testy s vodou a zeminou byly prováděny pro jednu koncentraci nanoželeza (1,38 g/l). Způsob nasazení testů včetně přípravy slepého pokusu a způsobu dávkování činidel byl stejný jako u třepacího testu. Pro analýzu pak byly odebrány vzorky kapalně i pevně fáze v celkem 6 časových intervalech (24, 72, 192, 360, 504 a 772 hodin) od aplikace nanoželeza [82].

Stanovení chlorovaných ethylenů v kapalně i pevné fázi bylo prováděno v laboratořích dle příslušných norem. Sorpce na zeminu byla posuzována dle obsahu jednotlivých polutantů v sušině.

Pilotní test

Na základě výsledků laboratorních zkoušek byl na lokalitě realizován **terénní pilotní test**. Cílem pilotního testu bylo přesněji specifikovat intenzifikaci, zejména aplikaci a dávkování nanočástic, která bude garantovat úspěšnou penetraci injektovaného materiálu do prostředí a optimální účinnost sanace. Součástí pilotního testu byly vrtné práce (vybudování aplikačních vrtů AV-1 až AV-8), karotážní měření a stopovací zkouška.

Karotážní měření

Cílem karotážního měření bylo získat přesnější informace o geologii a hydrogeologii pilotních oblastí. Karotážní měření bylo realizováno ve dvou krocích. V první fázi bylo provedeno karotážní měření dvou stávajících sanačních vrtů HV-7 a TX-3. Následně byla provedena karotáž dalších 4 vybraných aplikačních vrtů AV-2, AV-4, AV-5, AV-7 [83].

V obou etapách karotážního měření byly použity následující karotážní metody:

- rezistivimetrie (RM) + metoda ředění označené kapaliny (RMF) pro zjištění komunikace mezi vrtů a sledování přirozeného proudění,
- gama karotáž (XGR), neutron-neutron karotáž (XNN), karotáž magnetické susceptibility (MS) a gama-gama karotáž (XGG) pro podrobnější rozčlenění geologického profilu,
- termometrie (TM) podzemní vody ve vrtu,
- televizní prohlídka (TV) pro určení druhu a polohy perforace, hloubky dna, čistoty podzemní vody a nalezení přítoků nad ustálenou hladinou.

Stopovací zkouška

Cílem stopovací zkoušky bylo ověřit charakter proudění podzemní vody v okolí čerpaných sanačních vrtů a vzájemnou komunikaci čerpaných a aplikačních vrtů. V každém pilotním poli bylo do jednoho aplikačního vrtu infiltrováno dané množství stopovače (používána je kombinace barevně a fyzikálně odlišitelného stopovače) [84]. Na lokalitě byly v termínu 1. až 20.10.2008 provedeny dvě stopovací zkoušky:

A) na skupině vrtů v okolí HV-7

B) na skupině vrtů okolo vrtu TX-3.

Zkouška A) Do vrtu AV-4 bylo dne 1.10.2008 v 10:30 hodin injektováno 20 g fluoresceinu rozpuštěného v 12,5 l vody a v 11:30 hodin pak 1,14 kg bromidů ve formě 2 kg KBr rozpuštěného v 10 l vody. Vzorkovány byly vrty AV-1, AV-2, AV-3 a HV-7. Vrt HV-8 byl vzorkován po vizuálním zjištění stopovače a HV-6 byl jednorázově vzorkován na konci stopovací zkoušky.

Zkouška B) Do vrtu AV-5 bylo dne 1.10.2008 v 10:30 hodin injektováno 20 g fluoresceinu rozpuštěného v 12,5 l vody a v 11:30 hodin pak 1,14 kg bromidů ve formě 2 kg KBr rozpuštěného v 10 l vody. Pozorovány byly vrty AV-6, AV-7, AV-8, TX-3 a na konci stopovací zkoušky pak jednorázově HV-9.

Odběry vzorků byly prováděny z vrtů při hladině kalovkou [85].

Aplikace nanoželeza v rámci pilotního testu

Aplikace nanoželeza v rámci pilotního testu proběhla v listopadu 2008. Do horninového prostředí bylo aplikačními vrtvy AV-1 až AV-8 zasáknuto celkem 300 kg suspenze nanoželeza. Do vrtů AV-1 až AV-4 v okolí vrtu HV-7 bylo infiltrováno celkem 150 kg nanočástic RNIP japonské výroby (měrný povrch 20 m²/g, střední velikost částic 80 nm). Do vrtů AV-5 až AV-8 v okolí vrtu TX-3 bylo infiltrováno celkem 150 kg nanočástic NANOFER 25S české výroby (měrný povrch 20 až 25 m²/g, střední velikost částic 50 nm). Aplikace nanoželeza byla prováděna simultánně vždy do 4 aplikačních vrtů současně. V rámci pilotní zkoušky byl na lokalitě prováděn monitoring fyzikálně chemických parametrů a koncentrací organických a anorganických látek ve všech aplikačních a vybraných monitorovacích vrtech.

5.2.3.3 Technické práce

Na základě výsledků pilotního testu byla vypočtena potřeba nanomateriálu pro vlastní sanaci a byl upřesněn další postup prací, tzn. umístění aplikačních vrtů, monitoring, postup aplikace atd.

Vrtné práce

Před zahájením aplikace nanoželeza bylo nezbytné doplnit stávající síť vrtů. V říjnu 2009 byly vybudovány aplikační vrtvy s označením AV-9 až AV-23 (hloubka 10 až 30,5 m p.t.) a dva nové monitorovací vrtvy HV-12 a HV-13 (hloubka 36 m p.t.). Umístění vrtů je patrné z mapových podkladů v *Příloze č. 1*. Vrtvy byly řádně vyčištěny tlakovým vzduchem [72].

Úvodní monitoring

Pro zjištění počátečního stavu kontaminace zdrojové oblasti bylo provedeno vstupní plošné vzorkování podzemních vod.

Instalace technologie

Pro sanaci byla z hlediska principu fungování použita totožná technologie jako při pilotním pokusu, která byla však kapacitně výkonnější. Toto zařízení bylo doplněno zařízením na přípravu suspenze nanoželeza. V rámci infiltrace byl na lokalitě použit následující systém technologických prvků:

- **Zásobní nádrž technologické vody** – jako nádrž technologické vody sloužila mobilní cisterna o objemu 10 m³, která byla na lokalitu přistavena subdodavatelem na požádání obsluhy. Na lokalitu není zavedena přípojka pitné vody, bylo tedy třeba pro zásak zajistit dostatečný zdroj technologické vody.
- **Předúprava vody** – pro odstranění kyslíku z technologické vody sloužil vodní filtr s náplní rovněž na bázi elementárního železa. Koncentrace rozpuštěného kyslíku v přefiltrované vodě byla průběžně měřena kyslíkovou sondou a pohybovala se v rozmezí 1 až 2 mg/l. Cílem tohoto kroku je zamezit předčasné degradaci reaktivních nanočástic před jejich infiltrací.
- **Předúprava nanoželeza** – práškové nanoželezo bylo na lokalitu dopravováno v ocelových KEG sudech s kulovým ventilem, ve kterých byl produkt uchovávan pod ochrannou dusíkovou atmosférou. V rámci přípravy Fe(n) bylo zařízení napuštěno přefiltrovanou vodou a pod dusíkovou atmosférou byla připravena suspenze nanoželeza, která byla čerpadlem dopravena do dávkovače. Přímou dispergací práškového materiálu na lokalitě je rovněž prodloužena trvanlivost reaktivních částic.

- **Mobilní dávkovač nanoželeza** – hlavním článkem mobilního dávkovače suspenze bylo směšovací čerpadlo, které míchalo koncentrát s vodou na požadovanou koncentraci. Dosažení požadované koncentrace bylo zajištěno ředěním suspenze vodou na požadovanou koncentraci. Nanočástice jsou dákovány přes směšovací trubici do proudu vody po její předchozí úpravě filtrací zaměřené na odstranění rozpuštěného kyslíku. Tímto krokem je zamezeno předčasné aglomeraci částic a byla udržována jejich mobilita.
- **Rozvody tlakové infiltrace** – sloužily pro infiltraci nanočástic do horninového prostředí; byly opatřeny vodoměry jak na hlavní větvi, tak na jednotlivých větvích k vrtům.

Infiltrace nanoželeza

Samotná aplikace nanoželeza proběhla od 30.11. do 17.12.2009. Celkem bylo použito 695,15 kg práškového nanoželeza. Koncentrace infiltrovaných nanočástic se pohybovala v rozmezí 2 - 5 g/l Fe dle hltnosti vrtů a intenzity znečištění [86]. V *Tabulce č. 9* jsou uvedeny souhrnné údaje o množství infiltrovaného nanoželeza do jednotlivých vrtů. Použity byly 2 typy nanoželeza: NANOFER 25N (bez povrchové modifikace, méně mobilní nanoželezo se zvýšenou reaktivitou) a NANOFER 25S (povrchová úprava kombinací biodegradovatelným a anorganickým substrátem, vyšší mobilita). Této kombinace bylo využito zejména s ohledem na zjištění původně nepředpokládaných výronů volné organické fáze DNAPL do vrtu HV-12. Povrchově neupravené nanoželezo bylo infiltrováno do nejvíce kontaminovaných vrtů. Při aplikaci nanočástic nebylo v provozu sanační čerpání podzemní vody, které bylo znovu uvedeno do provozu 8.3.2010.

Tabulka č. 9: Aplikace nanoželeza - specifikace

označení	vrt	koncentrace a typ použitého Fe (g/l)	hmotnost práškového Fe (kg)	objem infiltrované suspenze (m ³)
dílčí etapa infiltrace		30.11 – 13.12. 2009		
Oblast 1	AV-9, 9a, 13, 17, 19 a 21	NANOFER 25S 2	123,95	41,9
Oblast 2	AV-5, 6, 7, 8, 22 a 23		90,6	32,3
Oblast 3	AV-2, 14, 15, 16, 18 a 20; HV-13		120,5	34,9
Oblast 4	AV-1, 3, 4, 10, 11, 12		74,1	11,3
dílčí etapa infiltrace		13.12. – 17.12. 2009		
Čerpané vrt	HV-6 a HV-7	NANOFER 25N 2 - 5	95,33	70,9
Oblast 1	AV-13		95,33	
Oblast 2	AV-7 a 23		47,66	
Oblast 3	AV-14		23,84	
Čerpací vrt	HV-12		23,84	
Celkem			695,15	191,3

Provozní monitoring

Po aplikaci nanoželeza proběhla dvě kola plošného provozního minitoringu, který byl zaměřen zejména na sledování koncentrací chlorovaných alifatických uhlovodíků, anorganických látek a fyzikálně-chemických parametrů zvodně.

6 VÝSLEDKY

V této kapitole je podrobně vyhodnocen vliv, resp. účinnost jednotlivých metod sanačních prací na kvalitu podzemní vody na lokalitě a v jejím širším okolí. Jsou zde podrobněji vyhodnoceny průběžné výsledky provedených prací.

Dále je provedeno vyhodnocení výsledků a vývoje Σ chlorovaných ethylenů pro jednotlivé vrty v závislosti na aplikovaných metodách sanace.

6.1 Výsledky dílčích etap sanačních prací

6.1.1 Výsledky I. etapy prací – stav po odtěžení skládky

Po ukončení těžby probíhal v zájmovém prostoru **monitoring kvality podzemních vod**, jehož účelem bylo ověřit vliv sanačních prací (odtěžení odpadů) na kvalitu podzemních vod. Tímto monitoringem byl prokázán pokles koncentrací chlorovaných ethylenů ve vodohospodářsky využívané zvodni (významné snížení míry kontaminace v podzemní vodě vrtu HV-3, mírné snížení ve vrtu HV-4). Podzemní vody permské zvodně naopak bezprostředně po ukončení těžby odpadů vykazovaly mírné zvýšení koncentrací chlorovaných ethylenů (vrty TX-3 a TX-5) [60].

Po vymístění skládky probíhal na lokalitě a v jejím okolí zhruba roční monitoring kvality podzemních vod na hydrogeologických objektech (září 1997 až říjen 1998), který navazoval na monitoring realizovaný v rámci předchozích etap průzkumu. Na základě výsledků tohoto monitoringu bylo možné konstatovat, že v bezprostřední blízkosti skládky přetrvávají **stabilně vysoké koncentrace chlorovaných ethylenů v podzemních vodách**, které mohou s ohledem na geologickou stavbu území a silné tektonické porušení pronikat do hloubek přes 150 m p.t. směrem do osy struktury (vrt HV-4). Za převládající cesty migrace znečištění byl označen **transport podél kyšperského zlomu** směrem k vrtu HV-3 a jímacímu území Letohrad a dále podél příčných puklin směrem **do osy kyšperské synklinály** (vrt HV-4) a konečně **do permského údolí** pod skládkou. V rámci sledování úhrnů atmosférických srážek ve vztahu k vývoji úrovně znečištění v podzemních vodách bylo prokázáno anomální zvýšení koncentrací chlorovaných ethylenů v podzemních vodách v souvislosti s abnormálně vysokými úhrny srážek [53].

6.1.2 Výsledky II. etapy prací – stav před intenzifikací

Sanační čerpání podzemních vod bez intenzifikačních technologií probíhalo v období 2004 až listopad 2009 (listopad 2008 aplikace nanoželeza v rámci pilotního testu, prosinec 2009 již první kolo aplikace nanoželeza). Základní údaje o provozu sanace v letech 2004 až 2009 jsou shrnuty v *Tabulce č. 10*.

Tabulka č. 10: Provoz sanace v období 2004 až 2009 - základní údaje

	sanace vod	venting	celkem
počet dnů provozu	1.808	1.488	
množství vody/vzduchu (m ³)	9.792	989.250	
odloučené množství CIE (kg)	138	119	257
odloučené množství NEL (kg)	75,75		75,75
vyprodukovaný kal (t)			114
aktivní uhlí (kg)			3.340

Součástí sanačních prací byl pravidelný monitoring kvality podzemních vod. Výsledky chemických analýz podzemních vod jsou obsaženy v přílohové části a podrobný popis vývoje koncentrací sledovaných polutantů v jednotlivých vrtech je obsahem *Kapitoly 6.2*. Z výsledků je zřejmé, že sanačním čerpáním byla vytvořena účinná hydraulická bariéra, která zabraňovala šíření znečištění podzemními vodami. Nicméně v ohnisku znečištění byl stav trvale neuspokojivý. Koncentrace chlorovaných ethylenů v sanačních vrtech se pohybovaly v řádu desítek $\mu\text{g/l}$ s výjimkou krátkodobých poklesů koncentrací v období realizace pilotního testu v některých vrtech.

6.1.3 Výsledky III. etapy prací – intenzifikace

6.1.3.1 Výsledky laboratorních zkoušek

Laboratorními experimenty byla zjišťována účinná koncentrace činidla a posuzována kinetika procesu odbourávání. Výsledky laboratorních experimentů byly hodnoceny na základě změn koncentrací chlorovaných ethenů v kapalném i pevném podílu a to jednak v závislosti na množství přidávaného nulmocného nanoželeza a jednak v závislosti na čase.

Po 8 dnech od aplikace nanoželeza a při koncentraci nanoželeza 2,0 g/l bylo odstraněno 100 % PCE, 99 % TCE a 7 % 1,2-cis-DCE z původního obsahu těchto látek. Vyšší koncentrace přidávaného nanoželeza již neměly podstatný vliv na snížení koncentrace PCE a TCE. Množství odstraněného 1,2-cis-DCE rostlo s rostoucím přídatkem nanoželeza. Při analýze pevných fází bylo zjištěno, že došlo k sorpci kontaminantů na zeminu, nebyla zjištěna závislost sorbovaného množství CIU na přídatku nanoželeza.

Kinetika procesu odbourávání byla sledována pro koncentraci 1,38 g Fe^0/l po dobu 4 týdnů. Průběh dechlorace byl rychlý. Po 360 hodinách byly zcela odbourány TCE a PCE. Obsah 1,2-cis-DCE nejprve narůstal v důsledku rozkladu výsechlorovaných ethenů, po 4 týdnech od aplikace nanoželeza byl již patrný pokles 1,2-cis-DCE o 20 % oproti původnímu stavu [82]. Z provedených testů vyplynulo, že použití nulmocného nanoželeza je účinnou metodou pro odstranění chlorovaných ethenů z vody a zeminy ze zájmové lokality. Grafickou metodou byla stanovena minimální účinná koncentrace nanoželeza - 2 g Fe^0 na 1 litr kontaminované vody.

6.1.3.2 Výsledky pilotního testu

Výsledky karotáže

Souborem karotážních měření bylo zjištěno, že proudění ve vrtech HV-7 a TX-3 je podobné. Ve vrtu HV-7 přitéká podzemní voda u hladiny a v metrovém intervalu cca 1,5 m pod hladinou. Od těchto přítoků proudí 300 l/den vrtem dolů a 2/3 tohoto množství se ztrácí v hloubce 26,2 m p.t. do puklin v rule. Zbylých 100 l/den pokračuje vrtem dolů do puklin v hloubkách 27,3 až 30,8 m p.t. Ve vrtu TX-3 proudí také vrtem dolů maximálně 300 l/den, a to v úzkém intervalu u hladiny. Přítok je v intervalu hladiny (14,4 až 14,6 m p.t.) a ztráta podzemní vody pak v 15,3 m p.t. Dále vrtem pokračuje jen 20 l/den a ztrácí se postupně v prachovitějších a písčitéjších polohách mezi 16,7 a 18,5 m p.t.

Karotážní měření na aplikačních vrtech v okolí vrtů HV-7 a TX-3 prokázala, že vydatnost nových aplikačních vrtů je zhruba desetinásobně menší. Vzhledem k tomu, že vrty se nacházejí ve vzdálenosti několika metrů od sebe, lze příčinu tohoto zjištění vidět buď v čerpání okolních vrtů nebo v nižší propustnosti vrtů bezprostředně po odvrtání. Obě skupiny sledovaných vrtů se liší co do propustnosti a hydraulické aktivity. Skupina vrtů kolem HV-7 je mnohem více hydraulicky aktivní než skupina vrtů kolem TX-3 [83].

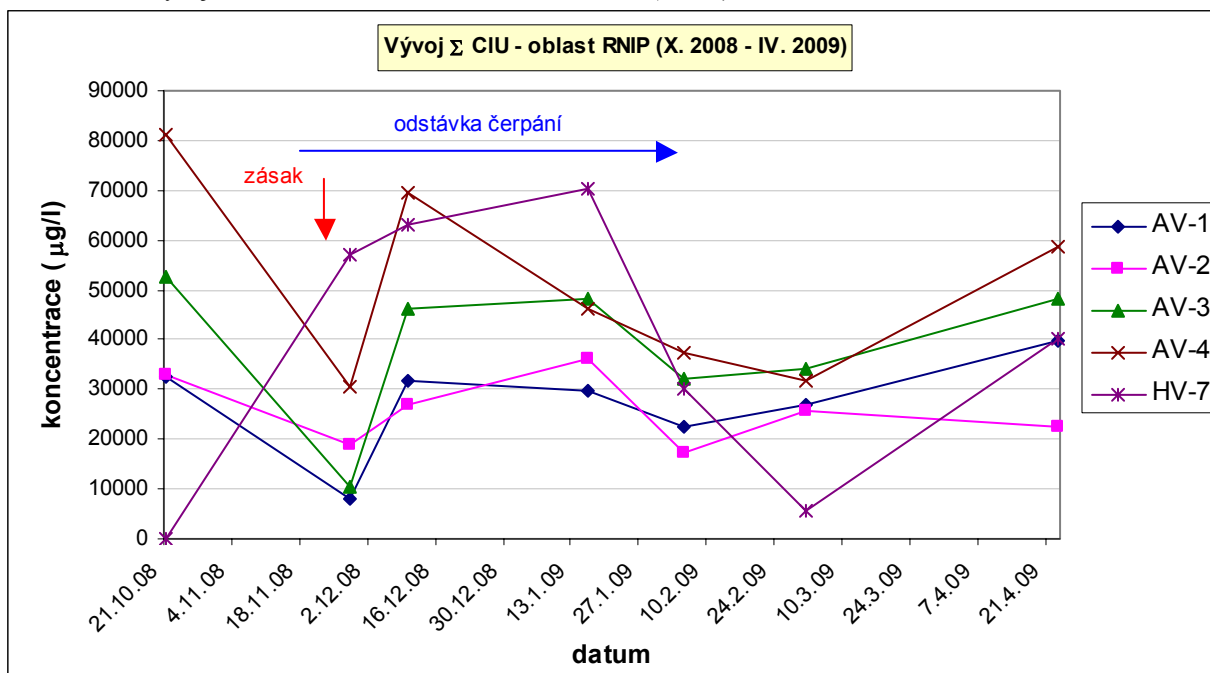
Výsledky stopovací zkoušky

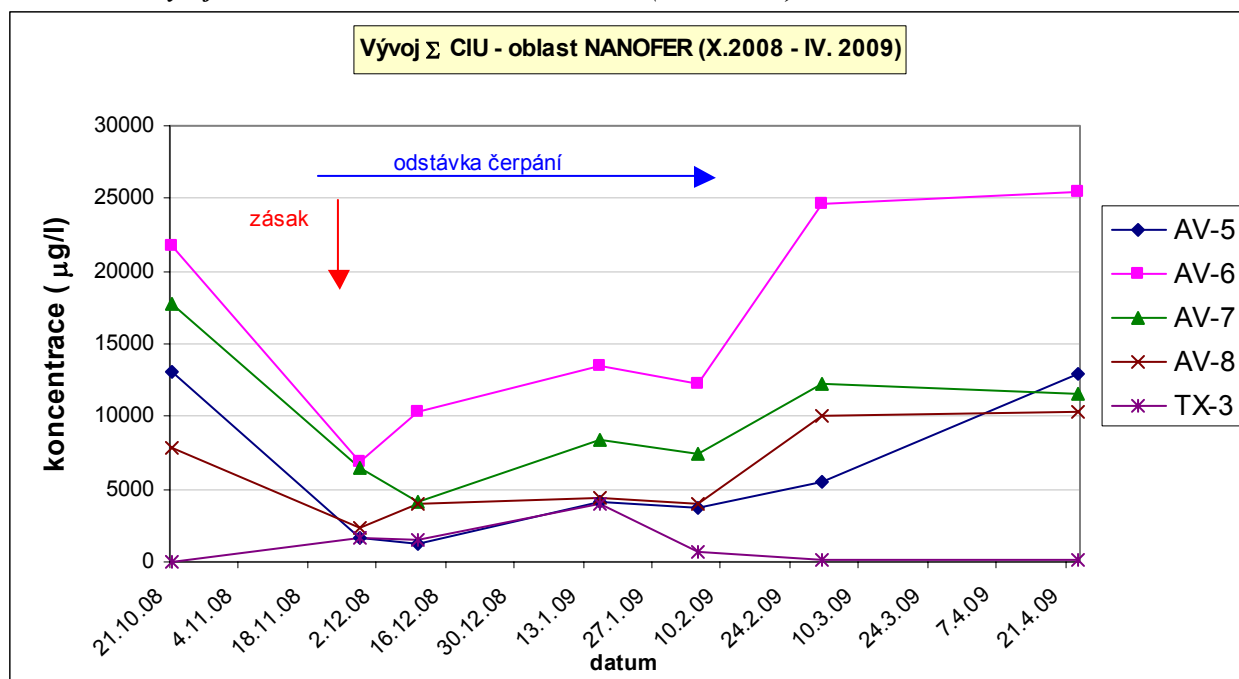
Ve skupině vrtů A (okolí vrtu HV-7) proudil stopovač převážně do čerpaných vrtů. Celkem bylo zachyceno přes 30% injektovaného stopovače, naprostá většina v čerpaném vrtu HV-8. Na nečerpaných vrtech byly zachyceny maximálně desetiny procent injektovaného stopovače (nejvíce ve vrtu AV-1). Ve skupině vrtů B (okolí vrtu TX-3) bylo zachyceno jen zcela nepatrné množství injektovaného stopovače (maximálně tisíciný procent). Stopovač se objevil ve vysoké koncentraci ve vrtu HV-9. Střední rychlost proudění byla vypočtena na úrovni prvních desetin m/den, maximální rychlost dosahuje jednotek až prvních desítek m/den (v okolí vrtu TX-3 je výrazně nižší) [85].

Výsledky monitoringu v rámci pilotního testu*Chlorované ethany a etheny*

Vývoj koncentrací směsi CIU v čase byl sledován po dobu 5 měsíců. Po aplikaci nanoželeza byl očekáván pokles celkových koncentrací sledovaných chlorovaných uhlovodíků i jednotlivých složek směsi. Na obrázcích č. 1 a 2 jsou znázorněny grafy vývoje sumy CIU v čase v oblasti okolí vrtů HV-7 a TX-3 (RNIP a NANOFER), přičemž do Σ CIU jsou zahrnuty vinylchlorid, 1,2-cis-dichlorethylen, 1,2-trans-dichlorethylen, TCE, PCE, 1,2-dichlorethan, 1,1,1-trichlorethan, 1,1,2,2-tetrachlorethan, 1,1-dichlorethan a 1,1-dichlorethen.

Obrázek č. 1: Vývoj koncentrací Σ CIU v oblasti vrtu HV-7 (RNIP)



Obrázek č. 2: Vývoj koncentrací Σ CIU v oblasti vrtu TX-3 (NANOFER)

V obou oblastech došlo těsně po aplikaci nanoželeza k výraznému poklesu celkové sumy CIU, pravděpodobně vlivem ředění technologickou vodou. V dalším období byl vývoj koncentrací v obou oblastech odlišný.

V oblasti vrtu HV-7 (RNIP) byl pozorován (při zanedbání krátkodobého poklesu koncentrací těsně po zásaku nanoželeza) po zásaku nanoželeza ve všech aplikačních vrtech pozvolný pokles koncentrací CIU. Rychlejší úbytek CIU byl pozorován až od druhé poloviny ledna 2009, což bylo způsobeno zřejmě zahájením čerpání vrtu HV-7, urychlením a usměrněním proudění podzemní vody a přitahováním nanoželezem vyčištěné vody k tomuto vrtu. V závěru monitorovaného období byl stále v některých vrtech pozorován vliv doznívajícího účinku nanoželeza.

Naopak v oblasti vrtu TX-3 (NANOFER) byly pozorovány výraznější poklesy koncentrací a snížené koncentrace CIU se držely prakticky po celou dobu působení nanoželeza. Nárůst koncentrací CIU byl pozorován v závěru monitorovaného období, přičemž stále (5 měsíců od aplikace) ještě nebylo ve většině vrtů dosaženo počáteční úrovně koncentrací a to ani v čerpaném vrtu TX-3.

V případě vrtů AV-5 a AV-6 byla v závěru pilotní zkoušky zaznamenána koncentrace vyšší než byla na počátku. Tento stav může mít několik příčin. Díky použité technologii vrtání došlo při budování vrtu k odtěkání kontaminace a nastoupání koncentrací bylo následně velmi pozvolné. Další možné vysvětlení je, že při infiltraci nanoželeza byla kontaminace v okolí vrtu zmobilizována, a proto došlo k jejímu nárůstu v AV-6. Možným vysvětlením jsou i sezónní výkyvy koncentrací, které nemohly být během pilotní zkoušky dostatečně podchyceny.

Z obrázků č. 1 a 2 je dobře patrné, že maximální účinek nanoželeza kulminoval na přelomu března a dubna v oblasti vrtu HV-7 (RNIP) a v prosinci a v lednu v oblasti vrtu TX-3 (NANOFER). Porovnáním výsledků při zanedbání efektu ředění je patrné, že účinek nanoželeza v oblasti, kde bylo aplikováno nanoželezo typu NANOFER, je silnější a jeho časový průběh delší než v oblasti, kde bylo aplikováno nanoželezo RNIP. Tento výsledek je dán především vyšší účinností materiálu NANOFER na chlorované ethany.

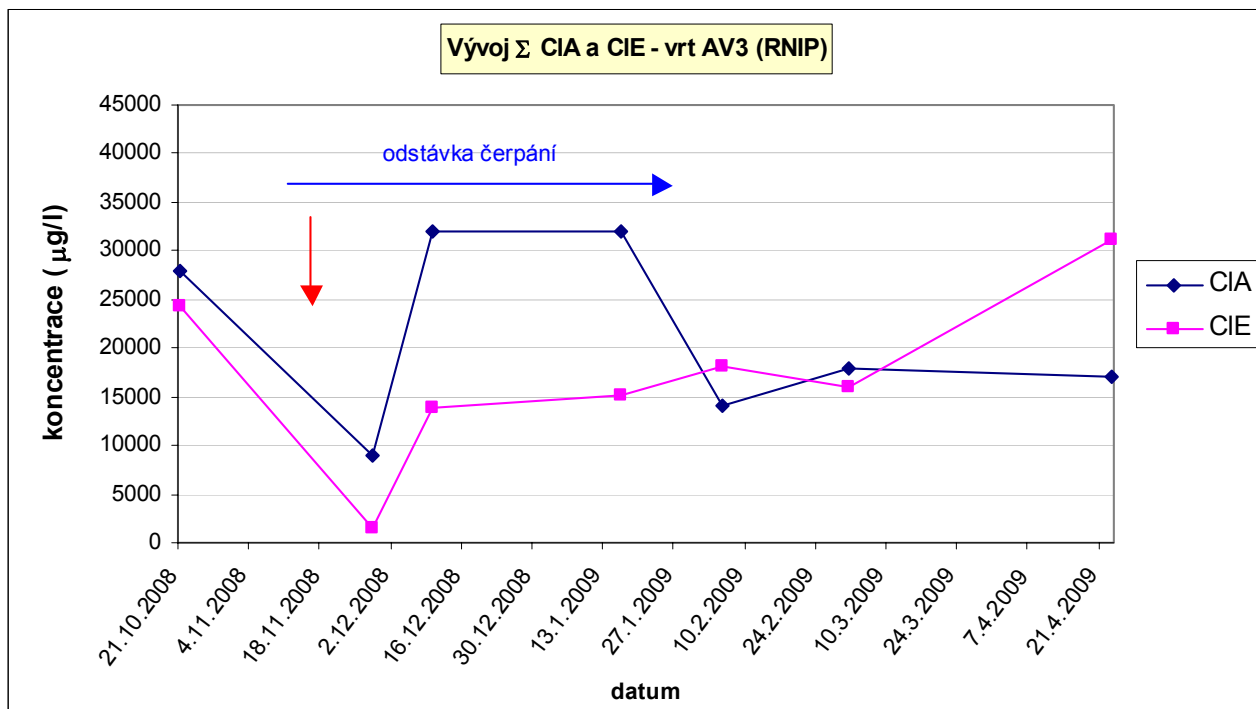
Oběma oblastmi realizace pilotních testů neustále proudí kontaminovaná podzemní voda. Ovlivnění prostoru bylo vzhledem k omezené aplikaci nanoželeza v malém měřítku pilotních zkoušek pouze lokálního charakteru. Opětovný nárůst koncentrací v obou oblastech cca 5 měsíců po aplikaci (březen 2009) lze vysvětlit pravděpodobným dozníváním účinnosti použitého nanoželeza a nátokem nevyčištěné kontaminované vody z okolí čerpaných vrtů.

V průběhu monitoringu byly sledovány změny ve složení směsi CIU. Nejvýraznější změny se týkaly trichlorethylenu a 1,2 dichlorethanu, menší tetrachlorethylenu. U těchto látek byly zaznamenány významné poklesy koncentrací v porovnání s počátečními koncentracemi v obou sledovaných oblastech. Slabší reakce na nanoželezo byla pozorována u 1,2-cis-dichlorethylenu.

Na obrázcích č. 3 až 6 jsou uvedeny grafy vývoje koncentrací sumy CIE (chlorované etheny = vinylchlorid, 1,2-cis-dichlorethylen, 1,2-trans-dichlorethylen, TCE, PCE, a 1,1-dichlorethen) a sumy CIA (chlorované ethany = 1,2-dichlorethan, 1,1,1-trichlorethan, 1,1,2,2-tetrachlorethan, 1,1-dichlorethan) ve vybraných vrtech, tak aby charakterizovaly vývoj koncentrací v obou sledovaných oblastech. Pro ilustraci probíhajících procesů byly do hodnocení vybrány objekty, které názorně reprezentují probíhající změny.

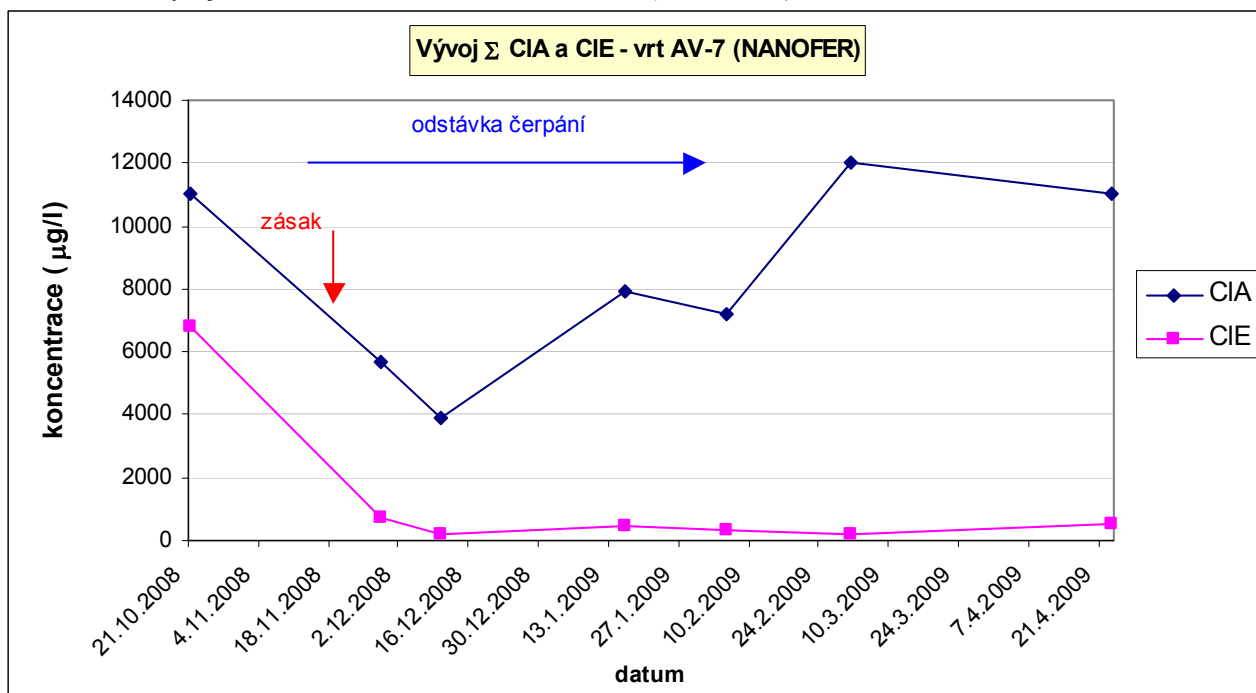
Na obrázku č. 3 je znázorněn graf změn koncentrací ethanů a ethenů ve vrtu AV-3 (oblast RNIP). Z grafu jsou patrné dva výrazné poklesy koncentrací. První výrazný pokles je zřejmě způsoben ředěním technologickou vodou, následující pozvolný pokles koncentrací je důsledek reakce nanoželeza. Časový vývoj ukazuje, že **pokles koncentrací CIE je rychlejší a naopak CIA reagují se zpožděním**. Výraznější účinek byl pozorován pro chlorované etheny, jejichž koncentrace poklesla až 40% počátečních hodnot. V případě chlorovaných ethanů byl pozorován pokles cca na 50 % počáteční úrovně. Na druhou stranu byl zaznamenán dříve návrat k původním hodnotám v případě CIE. Koncentrace CIA zůstávaly v závěru pilotní zkoušky stále na snížené úrovni.

Obrázek č. 3: Vývoj koncentrací Σ CIE a CIA ve vrtu AV-3 (RNIP)



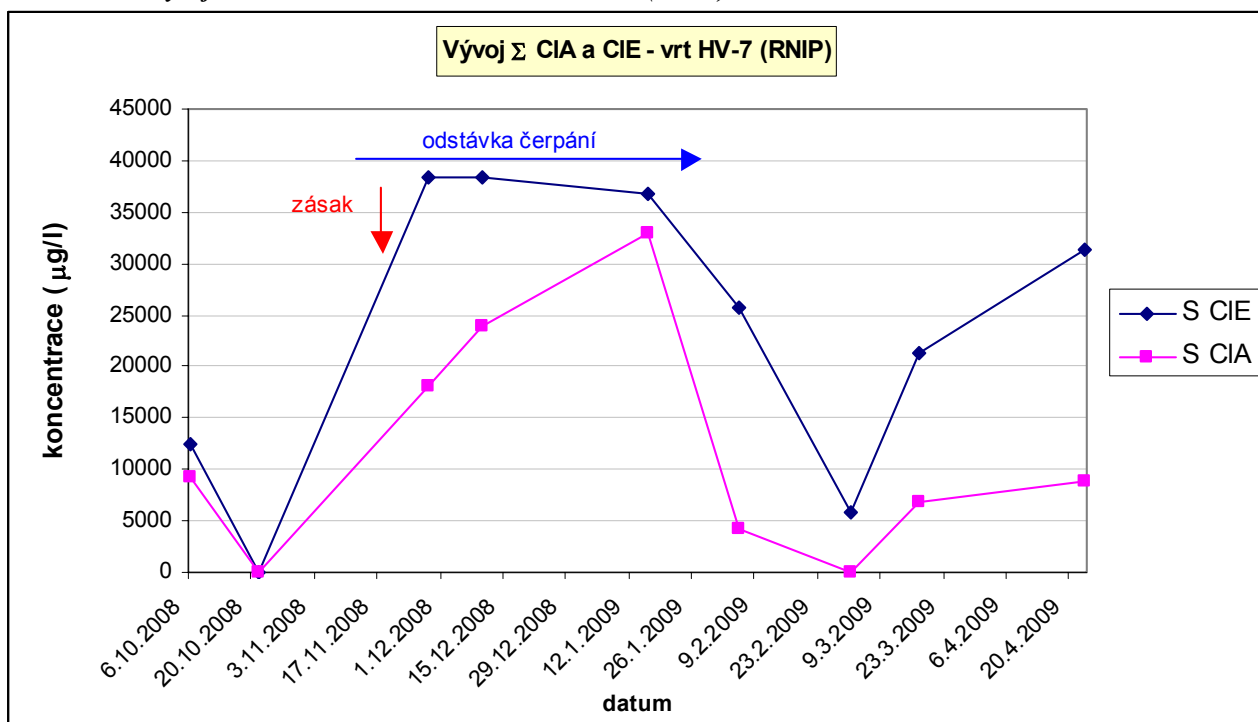
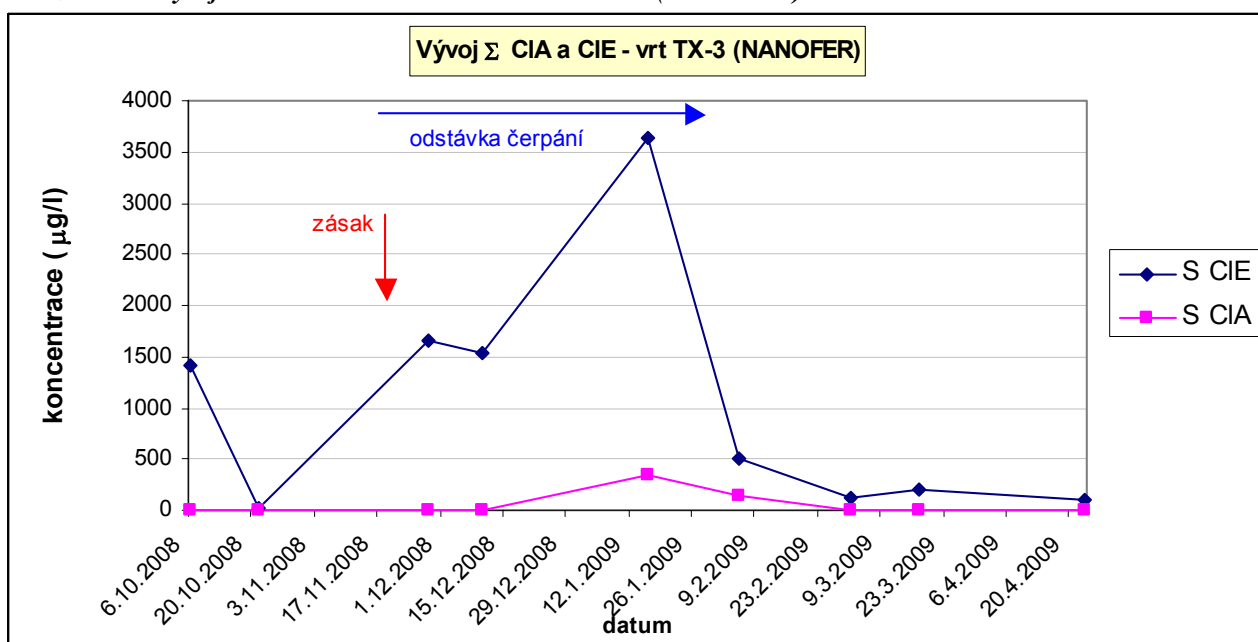
Na obrázku č. 4 je znázorněn graf změn koncentrací sumy chlorovaných ethanů a ethenů ve vrtu AV-7 (oblast NANOFER). Tento vrt charakterizuje vývoj koncentrací v okolí vrtu TX-3 po přidavku nanoželeza. Po přidavku nanoželeza došlo k poklesu koncentrací obou sledovaných skupin chlorovaných uhlovodíků v podzemní vodě. V případě chlorovaných ethenů byl pozorován dlouhodobější a výraznější pokles koncentrací (až na 10 % počáteční úrovně). Koncentrace Σ CIA poklesly až na 40 % počáteční úrovně. Účinek nanoželeza na CIA byl ve srovnání s CIE kratší.

Obrázek č. 4: Vývoj koncentrací Σ CIE a CIA ve vrtu AV-7 (NANOFER)



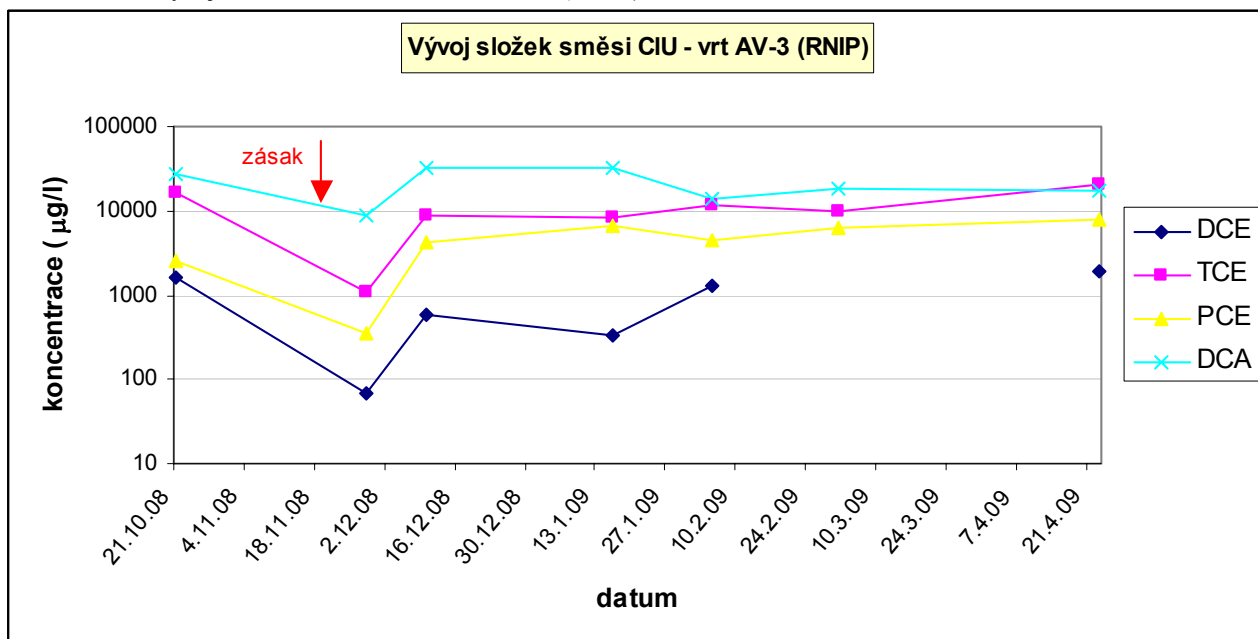
Z těchto výsledků je patrné, že **nanoželezo účinkuje lépe při degradaci chlorovaných ethenů**. Rozpad chlorovaných ethanů je méně intenzivní a vliv nanoželeza je tedy méně patrný. V obou oblastech došlo u ethanů prakticky ke stejnému poklesu koncentrací oproti počátečnímu stavu bez ohledu na použitý druh nanoželeza. Spolu se snižováním reaktivity nanoželeza se snižuje rychlost odbourávání chlorovaných ethanů, což je dokumentováno postupným opětovným nárůstem jejich koncentrací v podzemní vodě. Účinek nanoželeza na chlorované etheny stále přetrvává a vyznívá až v závěru pilotní zkoušky [84].

Na obrázcích č. 5 a 6 je znázorněn vývoj koncentrací sumy CIA a CIE v sanačně čerpaných vrtech HV-7 a TX-3. Zde se projevil vliv aplikovaného nanoželeza až zhruba po třech měsících od aplikace, tj. po zahájení sanačního čerpání těchto vrtů. Toto zpoždění odpovídá i výsledkům stopovací zkoušky, kdy se stopovač v čerpaných vrtech objevil až cca po měsíci od aplikace stopovače a jeho koncentrace stoupala i v době ukončení stopovací zkoušky [84]. V obou vrtech došlo po zahájení čerpání k výraznému poklesu koncentrací Σ CIE i Σ CIA, přičemž výraznější efekt byl pozorován pro nanoželezo typu NANOFER v oblasti vrtu TX-3 a účinky nanoželeza byly intenzivnější pro chlorované etheny.

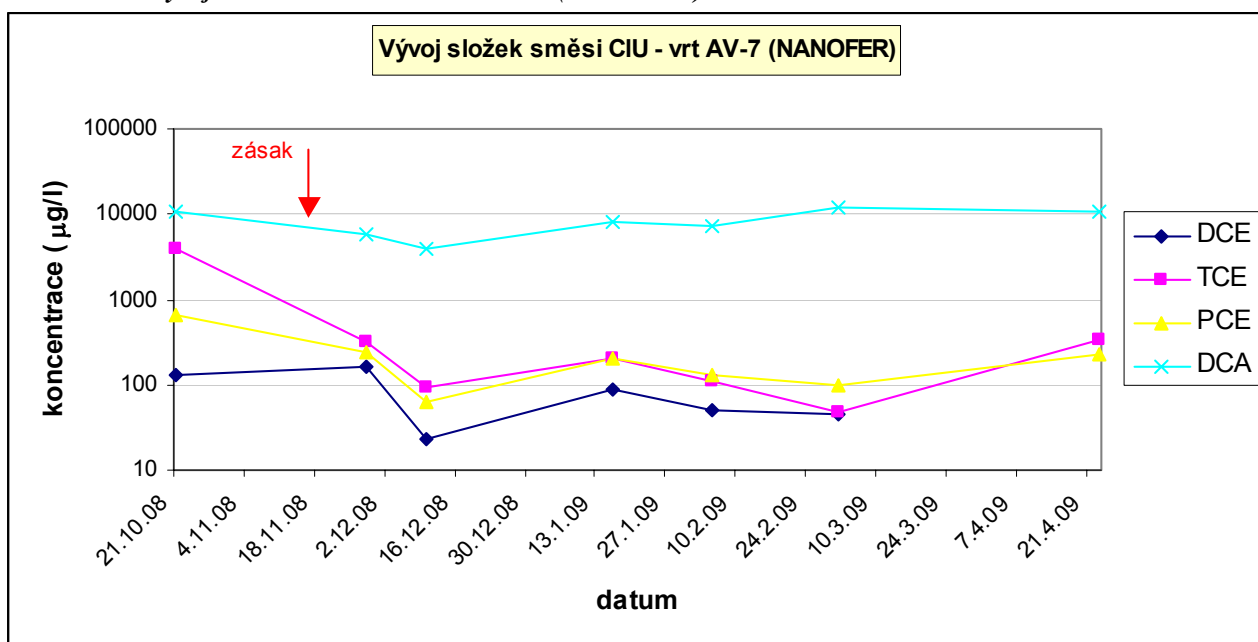
Obrázek č. 5: Vývoj koncentrací Σ CIE a CIA ve vrtu HV-7 (RNIP)Obrázek č. 6: Vývoj koncentrací Σ CIE a CIA ve vrtu TX-3 (NANO FER)

Účinek nanoželeza byl hodnocen i z hlediska reakce jednotlivých složek směsi CIU. Na následujících obrázcích je znázorněn časový vývoj koncentrací PCE, TCE, DCE a DCA ve vybraných aplikačních vrtech v oblasti RNIP a NANOFER.

Obrázek č. 7: Vývoj složek směsi CIU ve vrtu AV-3 (RNIP)



Obrázek č. 8: Vývoj složek směsi CIU ve vrtu AV-7 (NANOFER)



Z koncentrací jednotlivých kontaminantů ve vrtech AV-3 i AV-7 je patrné, že během degradace vícechlorovaných ethenů téměř nedochází k nárůstu koncentrací meziproduktů rozpadu, především 1,2-cis-DCE a VC (koncentrace VC nejsou v grafu znázorněny, neboť byly ve většině případů pod mezí detekce). Tyto meziprodukty během reakce buď nevznikají, vznikají v zanedbatelném množství nebo rychlost jejich syntézy se rovná rychlosti jejich rozkladu.

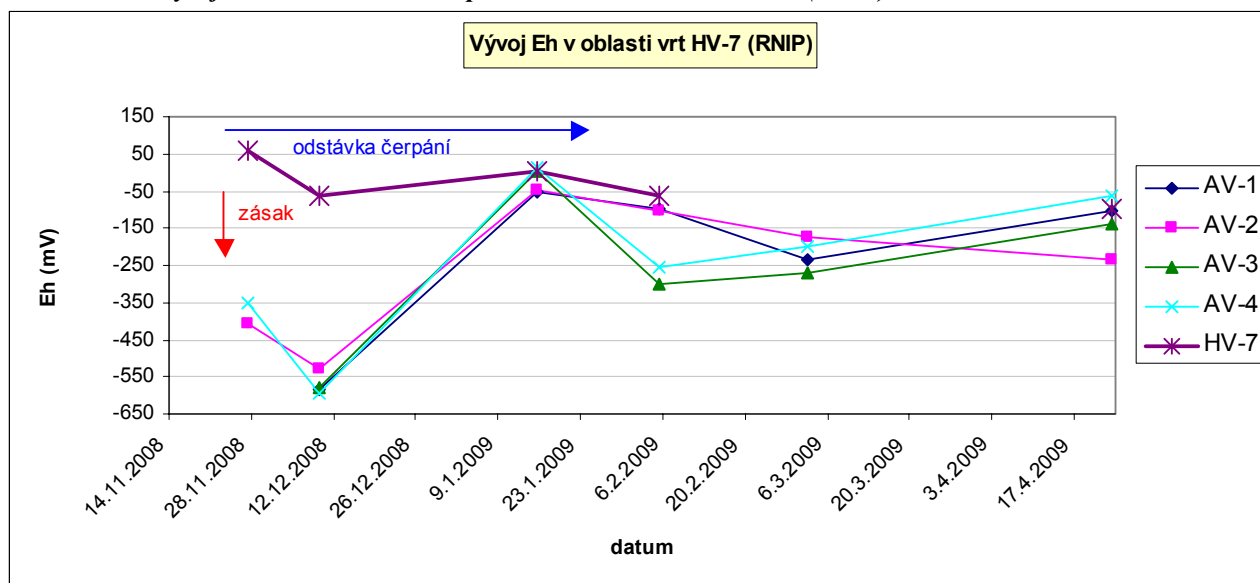
Z hlediska zastoupení jednotlivých CIU ve směsi je zřejmé, že k výrazným změnám podílu jednotlivých složek CIU na celkové koncentraci CIU nedochází. Nanoželezo v tomto případě působí rovnoměrně účinně na všechny sledované složky CIU.

Fyzikálně chemické parametry

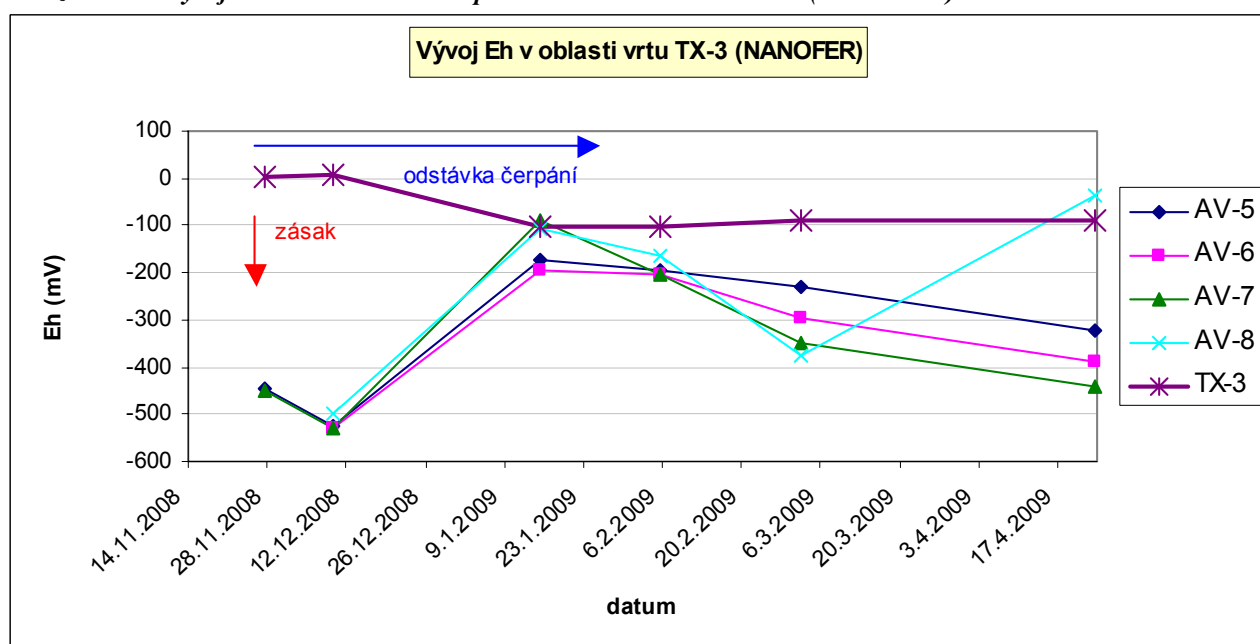
Součástí monitoringu při pilotním testu byl monitoring fyzikálně chemických parametrů zvodně. V období od listopadu 2008 do dubna 2009 byly sledovány pH, Eh (oxidačně-redukční potenciál), konduktivita, koncentrace rozpuštěného kyslíku v podzemní vodě a teplota.

Na obrázcích č. 9 a 10 je uveden vývoj oxidačně-redukčního potenciálu ve vrtech HV-7 a TX-3.

Obrázek č. 9: Vývoj oxidačně-redukčního potenciálu v oblasti vrtu HV-7 (RNIP)



Obrázek č. 10: Vývoj oxidačně-redukčního potenciálu v oblasti vrtu TX-3 (NANOFE)

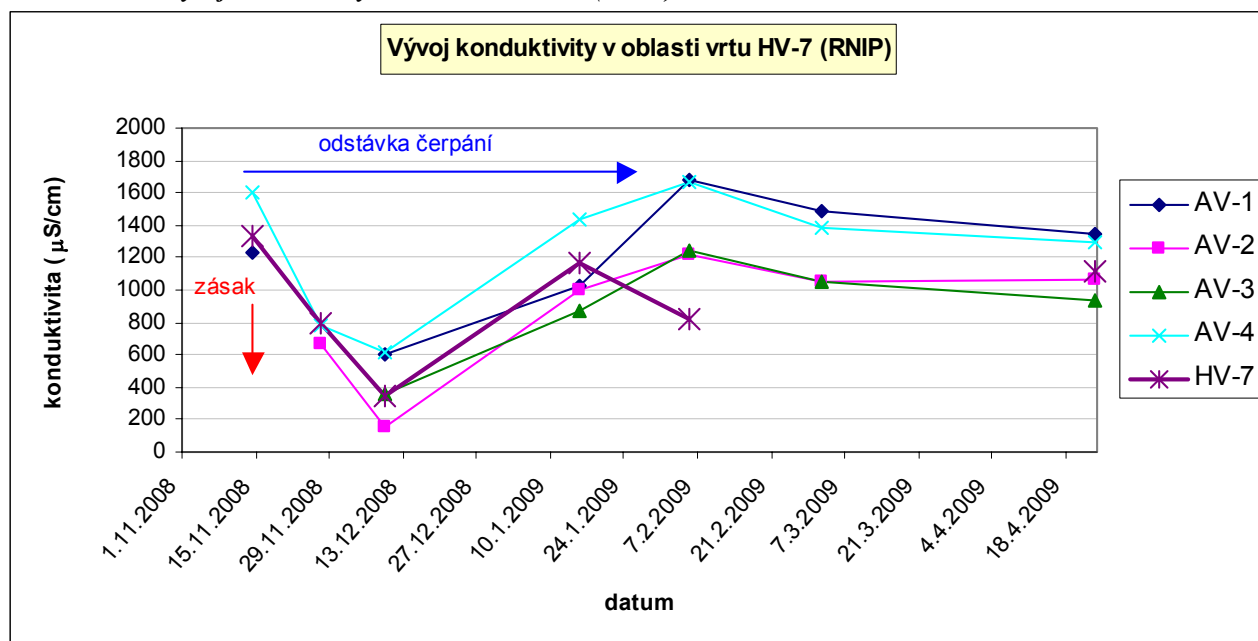


Z obrázků č. 9 a 10 je patrné, že v aplikačních vrtech AV-1 až AV-8 došlo po aplikaci nanoželeza k prudkému poklesu redoxpotenciálu, jehož nejnižší hodnoty byly zaznamenány zhruba měsíc po aplikaci nanoželeza. Dále je téměř ve všech vrtech patrný vzestupný trend redoxpotenciálu zhruba od prosince 2008 do ledna 2009, tedy do doby obnovení sanačního čerpání vrtů HV-7 a TX-3. Tento nárůst redoxpotenciálu byl pravděpodobně způsoben postupným vyčerpáním účinnosti aplikovaného materiálu a snížením koncentrace nanoželeza v aplikačních vrtech, protože při přerušení sanačního čerpání docházelo k vzestupu hladiny podzemní vody a k zaplňování hydraulické deprese podzemní vodou z okolního prostoru (efekt ředění). Po zahájení sanačního čerpání na konci ledna 2009 došlo opět k poklesu oxidačně-redukčního potenciálu. Tento pokles redoxpotenciálu již však nebyl tak výrazný jako bezprostředně po aplikaci nanoželeza a jeho příčinu z dostupných informací není možné odvodit.

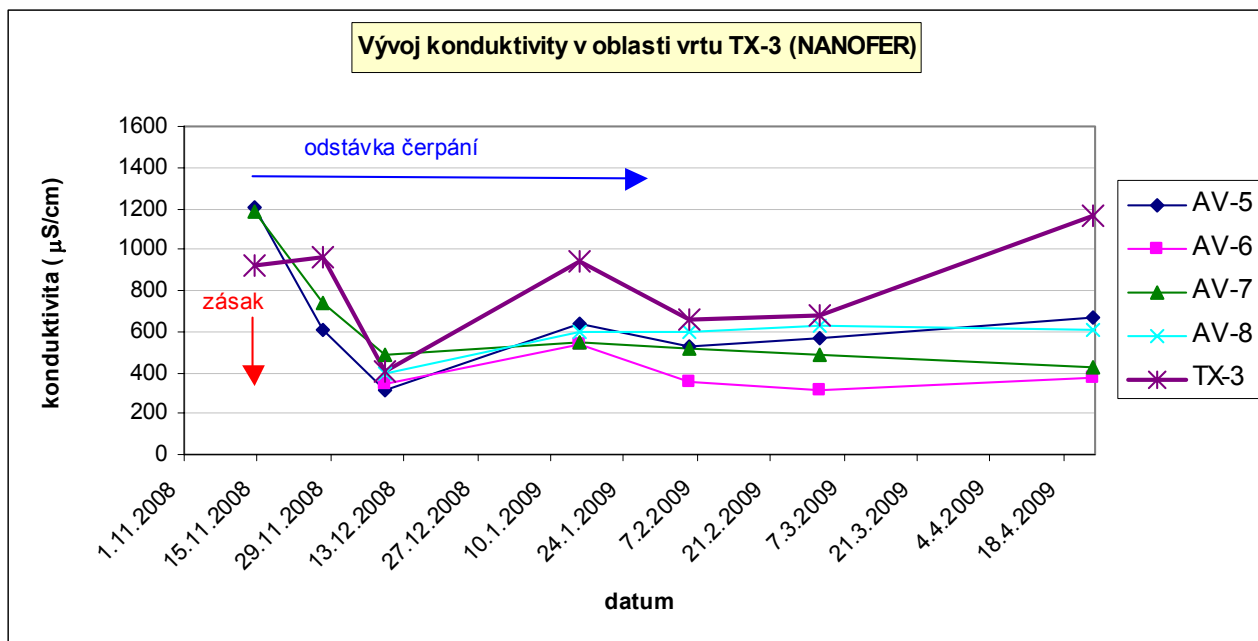
Do čerpaných vrtů HV-7 a TX-3 nebylo nanoželezo aplikováno, proto pokles redoxpotenciálu není v těchto vrtech po aplikaci nanoželeza tak výrazný. Odlišný vývoj redoxpotenciálu v podzemní vodě vrtů HV-7 a TX-3 ve srovnání s aplikačními vrty lze odůvodnit omezenou komunikací s aplikačními vrty.

Na obrázcích č. 11 a 12 je znázorněn vývoj konduktivity ve sledovaných vrtech.

Obrázek č. 11: Vývoj konduktivity v oblasti vrtu HV-7 (RNIP)



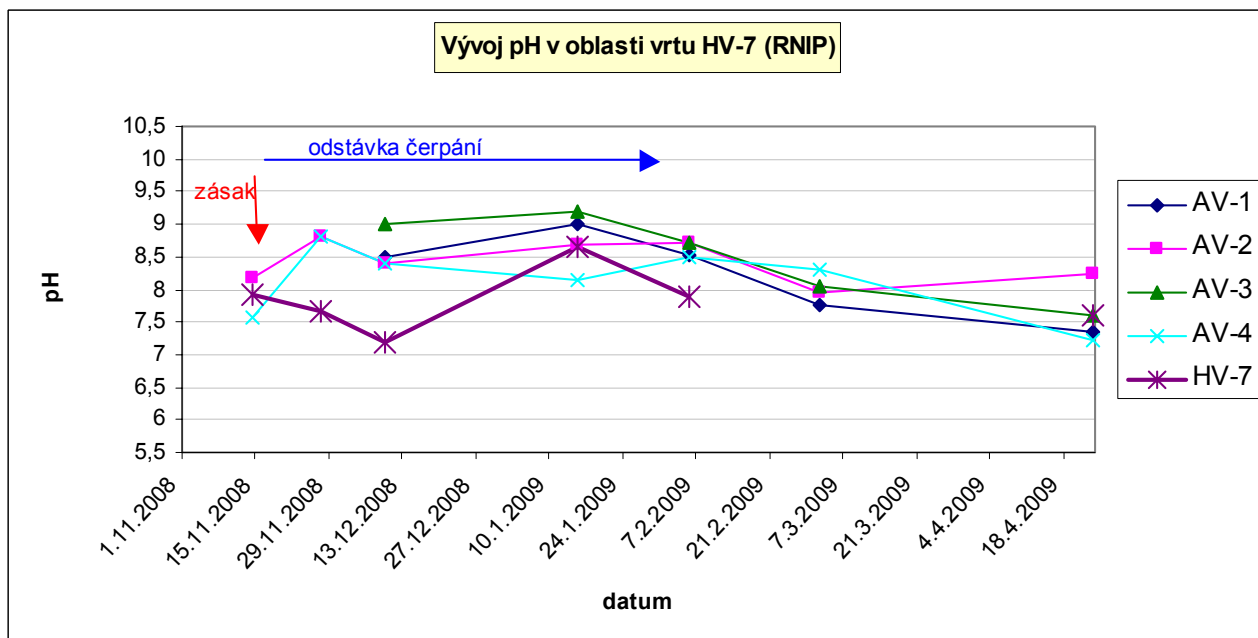
Obrázek č. 12: Vývoj konduktivity v oblasti vrtu TX-3 (NANOFER)



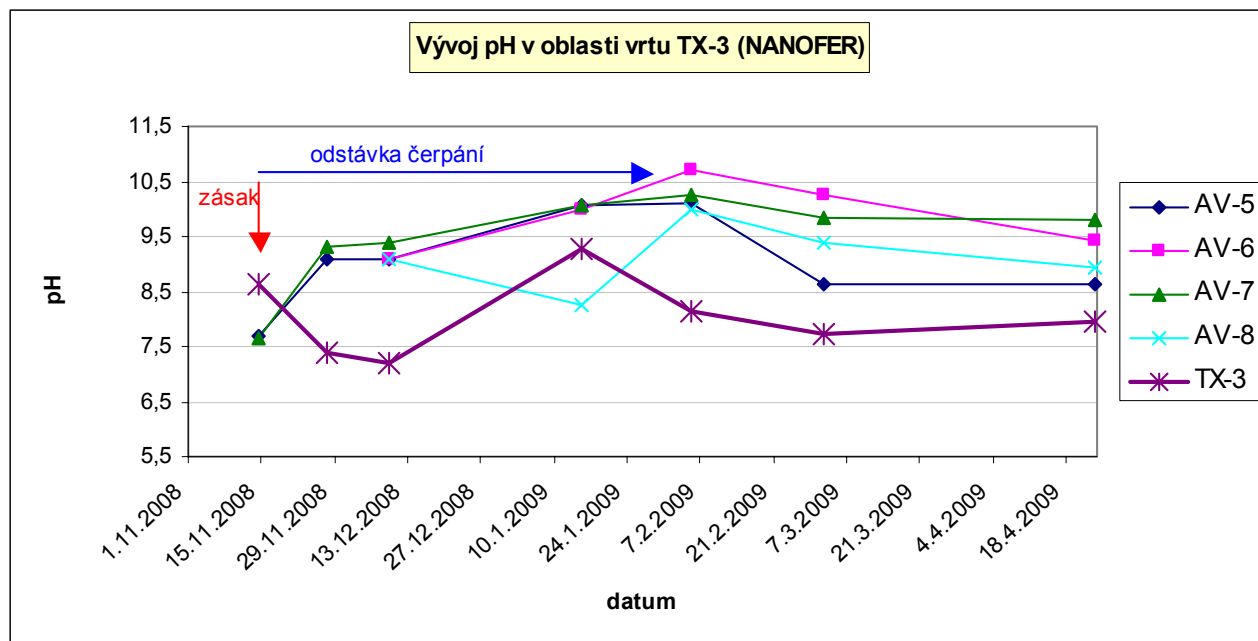
Vývoj konduktivity rovněž dokumentuje nástup reduktivních procesů po aplikaci nanoželeza. Konduktivita po aplikaci nanoželeza prudce poklesla (vysrážení solí) a po počátečním poklesu došlo v obou oblastech k jejímu nárůstu v lednu 2009 s tím, že v dalším období se hodnoty vodivosti postupně ustálily.

Na obrázcích č. 13 a 14 je dokumentován vývoj pH v podzemní vodě.

Obrázek č. 13: Vývoj pH v oblasti vrtu HV-7 (RNIP)



Obrázek č. 14: Vývoj pH v oblasti vrtu TX-3 (NANOFER)



Hodnoty pH v podzemní vodě aplikačních vrtů vykazovaly po aplikaci nanoželeza po dobu cca 2 měsíců vzestupný trend na hodnoty okolo 9 v oblasti, kde bylo aplikováno nanoželezo typu RNIP, resp. 10,5 v oblasti, kde bylo aplikováno nanoželezo typu NANOFER. Následoval pozvolný pokles na zhruba původní hodnoty pH před aplikací odpovídající neutrálnímu prostředí [84].

Vývoj pH v sanačních vrtech HV-7 a TX-3 byl bezprostředně po zásaku nanoželeza odlišný ve srovnání s aplikačními vrty. Hodnota pH v těchto vrtech po aplikaci nanoželeza nejprve poklesla na úroveň okolo 7, po té v průběhu odstávky sanačního čerpání vzrostla na hodnotu okolo 9 s následným poklesem na zhruba stejné hodnoty jako před zásakem nanoželeza.

6.1.3.3 Výsledky sanační aplikace

Úvodní monitoring

Pro zjištění počátečního stavu kontaminace zdrojové oblasti bylo provedeno vstupní plošné vzorkování podzemních vod. Výsledky analýz jsou uvedeny v *Tabulkách č. 11 a 12*.

Tabulka č. 11: Koncentrace CIU – úvodní monitoring 20.10.2009 ($\mu\text{g/l}$)

vrt	VCE	1,2-cis-DCE	1,2-trans-DCE	TCE	PCE	1,2-DCA	1,1-dichlorethen	Σ CIU
HV-12	500	3.300	7	54000	420000	17000	280	495087
HV-13	2	73	1	990	3000	2300	11	6377
AV-9	290	2.100	0	75000	320000	23000	420	420810
AV-9a	0	150	0	54000	160000	39000	140	253290
HV-12*	731	7.470	0	893000	8800000		686	9701887

* opakovaný odběr 4.11.2009

Tabulka č. 12: Koncentrace CIU – úvodní monitoring 18.11.2009 ($\mu\text{g/l}$)

vrť	VCE	1,2-cis-DCE	1,2-trans-DCE	TCE	PCE	1,2-DCA	1,1-dichlorethen	Σ CIU
AV-1	650	2200	0	830	270	16000	890	20840
AV-2	0	2200	0	20000	8100	8100	330	38730
AV-3	4300	3400	140	4400	17000	3000	2500	34740
AV-4	0	4100	0	28000	12000	10000	600	54700
AV-5	320	600	0	710	710	7200	0	9540
AV-6	0	540	0	0	420	20000	0	20960
AV-7	23	410	0	61	160	110000	0	110654
AV-8	78	620	0	1200	590	40000	69	42557
AV-9	0	0	0	11000	14000	2100	150	27250
AV-9a	0	1400	0	8900	2700	6100	350	19450
AV-10	130	3200	0	68000	55000	78000	930	205260
AV-11	190	2700	0	50000	38000	57000	730	148620
AV-12	58	1100	0	10000	6800	5800	250	24008
AV-13	41	5200	0	10000	3900	7800	200	27141
AV-14	0	3500	0	10000	4700	1600	250	20050
AV-15	0	52	0	1200	330	1200	0	2782
AV-16	0	220	0	4100	1000	23000	99	28419
AV-17	510	5800	0	69000	120000	20000	610	215920
AV-18	42	110	0	1600	1100	16000	0	18852
AV-19	-	-	-	-	-	-	-	-
AV-20	42	0	0	850	360	8000	0	9252
AV-21	0	4,1	0	180	180	15	0	379,1
AV-22	0	1100	0	8100	3100	11000	220	23520
AV-23	0	290	0	4400	1900	4200	130	10920
HV-13	28	1600	0	7100	2200	3900	140	14968

Z uvedených výsledků vyplývá, že nejvyšší koncentrace Σ CIU v podzemní vodě byly v listopadu po ukončení vrtných prací dokumentovány zejména v prostoru pod bývalým vjezdem na sklárku. Důležitým zjištěním úvodního monitoringu byla lokalizace výskytu fáze CIU v oblasti vrťů HV-12, AV-17 a AV-9. Koncentrace Σ CIU vyšší než 50000 $\mu\text{g/l}$ byly zjištěny dále ve vrtech HV-6, AV-17, AV-10, AV-11 a AV-4. Koncentrace Σ CIU v rozmezí 20000 až 50000 $\mu\text{g/l}$ byly zjištěny ve vrtech HV-7, AV-1, AV-2, AV-3, AV-12, AV-13, AV-14 a AV-16.

Druhé dílčí ohnisko plošně i koncentračně nižšího rozsahu se nachází v okolí vrty TX-3. Koncentrace Σ CIU vyšší než 50000 $\mu\text{g/l}$ byla zjištěna ve vrty AV-7. Koncentrace Σ CIU v rozmezí 20000 až 50000 $\mu\text{g/l}$ byly zjištěny ve vrtech AV-5, AV-6, AV-8 a AV-22.

Koncentrace Σ CIU v rozmezí 10000 až 20000 $\mu\text{g/l}$ byly zjištěny ve vrtech HV-13, AV-18 a AV-23. Relativně nízké koncentrace Σ CIU (menší než 10000 $\mu\text{g/l}$) byly zjištěny ve vrtech AV-5, AV-15, AV-20 a AV-21.

Obecně lze říci, že hlavní oblast kontaminace se nachází v okolí vrťů HV-12, AV-17, AV-9 a HV-6 a směrem k okolním vrťům koncentrace polutantu postupně klesají.

Provozní monitoring po sanační aplikaci

V Tabulce č. 13 jsou uvedeny relativní hodnoty redukce chlorovaných uhlovodíků po šesti měsících od aplikace (květen 2010) vyjádřených jako % počátečních koncentrací před aplikací nanomateriálu v aplikačních vrtech.

Tabulka č. 13: Relativní hodnoty redukce CIU, CIE a CIA v aplikačních vrtech řady AV vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza

vert	redukce CIU [% poč. konc.]	redukce CIA [% poč. konc.]	redukce CIE [% poč. konc.]
AV-1	60,0	56,3	72,3
AV-2	60,1	222,2	17,2
AV-3	40,2	366,7	9,4
AV-4	31,3	56,0	25,7
AV-5	97,7	94,4	107,7
AV-6	41,4	34,0	194,6
AV-7	0,3	0,1	27,8
AV-8	1,4	0,1	21,1
AV-9	39,9	87,0	37,2
AV-9a	11,4	1,9	13,1
AV-10	20,9	17,9	22,7
AV-11	3,3	1,9	4,1
AV-12	224,7	482,8	142,5
AV-13	0,5	0,2	0,7
AV-14	39,4	325,0	14,6
AV-15	55,3	13,3	87,2
AV-16	80,3	87,0	51,9
AV-17	69,1	175,0	58,3
AV-18	50,7	56,3	19,6
AV-19	-	-	-
AV-20	145,2	137,5	194,6
AV-21	34,3	113,3	31,0
AV-22	4,5	8,7	0,8
AV-23	73,9	147,6	27,8

Z výše uvedené tabulky je patrné, že ve 20 aplikačních vrtech byl pozorován pokles koncentrací CIU. Jedná se o pokles v průměru na 38 % počáteční koncentrace před aplikací.

Nárůst koncentrací CIU byl zjištěn u dvou objektů. Jedná se o vrt AV-12, který je situován v těsném sousedství prostoru s výskytem volné fáze DNAPL a vlivem injektáže nanoželeza pravděpodobně došlo k posunu znečištění směrem k tomuto vrtu. Mírný nárůst koncentrací byl zaznamenán u vrtu AV-20, v tomto případě se však jedná v absolutních hodnotách jen o 45 %. V celkem šesti vrtech byl pozorován nárůst chlorovaných ethanů. Chlorované ethany jsou redukovány pomaleji v porovnání s chlorovanými etheny [86].

V Tabulce č. 14 jsou uvedeny relativní hodnoty redukce chlorovaných uhlovodíků v sanačních vrtech po šesti měsících od aplikace nanoželeza (květen 2010).

Tabulka č. 14: Relativní hodnoty redukce CIU, CIE a CIA v sanačních vrtech HV, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza

vert	redukce CIU [% poč. konc.]	redukce CIA [% poč. konc.]	redukce CIE [% poč. konc.]
HV-12	0,5	9,2	0,4
HV-13	40,3	0,0	54,5
HV-5	25,7		25,7
HV-6	135,9		111,2
HV-7	37,1	39,2	36,3
HV-8	15,3	0,0	19,8
HV-9	65,2		65,2
TX-3	70,9		70,9

V sanačně čerpaných vrtech byla zjištěna obdobná míra redukce CIU jako ve vrtech aplikačních, a to na úrovni 36 % počátečních hodnot. Pouze ve vrtu HV-6 byl zaznamenán nárůst koncentrací. Jedná o objekt situovaný v blízkosti prostoru s výskytem volné fáze DNAPL. Časový vývoj plošného rozšíření CIU je patrný z *Přílohy č. 3*. Jak je zřejmé z mapových příloh, došlo v horninovém prostředí nejen ke snížení absolutních hodnot koncentrací CIU, ale zároveň i ke zmenšení plošného rozsahu ohniska znečištění. Z plošného rozložení koncentrací kontaminantů lze usuzovat i na pravděpodobnost zmenšení rozsahu ohniska s předpokládaným výskytem volné fáze DNAPL.

Z výsledku sledování ostatních ukazatelů je patrné, že po aplikaci se změny v anorganickém složení projeví různou měrou ve všech sledovaných vrtech. Po aplikaci nanoželeza je očekáván pokles koncentrací dusičnanů (redukce dusičnanů až na amoniak) [87] a síranů (redukce na sulfidy), nárůst koncentrací rozpuštěného Fe a CHSK_{Cr} ve srovnání s jejich hodnotami v přirozeném pozadí. Nárůst CHSK_{Cr} po aplikaci nanoželeza může být důsledkem zvýšené spotřeby kyslíku při reakci s nanoželezem. Odeznívání účinků nanoželeza naopak signalizuje nárůst obsahu dusičnanů a síranů. Z výsledků měření je patrné, že ve vrtech došlo k nárůstu obsahu Fe_{celk} a růstu CHSK_{Cr} . Po šesti měsících již obsah Fe_{celk} pomalu klesá, ale CHSK_{Cr} nadále roste, což znamená, že redukční procesy stále pokračují. To je patrné i z koncentrací dusičnanů, které jsou velmi nízké, protože účinky nanoželeza stále neodezněly.

Celkově lze konstatovat, že aplikace nanoželeza se na koncentraci anorganických látek v podzemní vodě projevila. V rámci monitoringu bylo prováděno měření vybraných fyzikálně chemických parametrů podzemní vody a byly sledovány změny pH, oxidačně-redukčního potenciálu a konduktivity. Stav pH před aplikací odpovídal neutrálnímu prostředí (listopad 2009). Vlivem nanoželeza stoupala postupně koncentrace OH^- iontů a došlo ke změně pH na zásadité (maximum v únoru 2010). Šest měsíců po aplikaci již dochází k pomalému poklesu pH k neutrálním hodnotám. Podobně reaguje i oxidačně-redukční potenciál, který z kladných hodnot před aplikací klesá po aplikaci do záporných hodnot a ještě 6 měsíců po aplikaci v nich setrvává. Dále je z výsledků měření zřejmé, že po aplikaci nanoželeza došlo k poklesu obsahu solí tj. snížení konduktivity. Snížení dokladuje nástup reduktivních procesů v prostředí a s ním spojené vysrážení solí. V některých vrtech nebyly změny parametrů tak výrazné (např. vrt AV-17, AV-9, AV-9a, HV-12). To může být způsobeno vysokými koncentracemi CIU a přítomností DNAPL v této oblasti. Je možné, že v této oblasti bylo vlivem silné kontaminace nanoželezo rychle spotřebováno a už 2 měsíce po aplikaci docházelo k návratu přirozených podmínek v podzemní vodě [75].

6.2 Výsledky a vyhodnocení vývoje koncentrací kontaminantů v jednotlivých vrtech

V této kapitole je obsaženo komplexní posouzení výsledků sanačních prací ve vztahu k vývoji koncentrací kontaminantů v jednotlivých vrtech. Výsledky chemických analýz prováděných v rámci režimního monitoringu jsou obsaženy v Příloze č. 4.

V průběhu monitoringu byly ve většině případů sledovány pouze koncentrace chlorovaných ethylenů. V roce 2008 bylo zjištěno, že v podzemních vodách významně kontaminovaných vrtů (HV-6, HV-7 a HV-8) mají výrazné zastoupení rovněž chlorované ethany. Od února 2008 byly proto ve vzorcích podzemní vody z těchto vrtů stanovovány i chlorované ethany, rovněž tak od května 2010 ve vzorcích podzemní vody z vrtu HV-12.

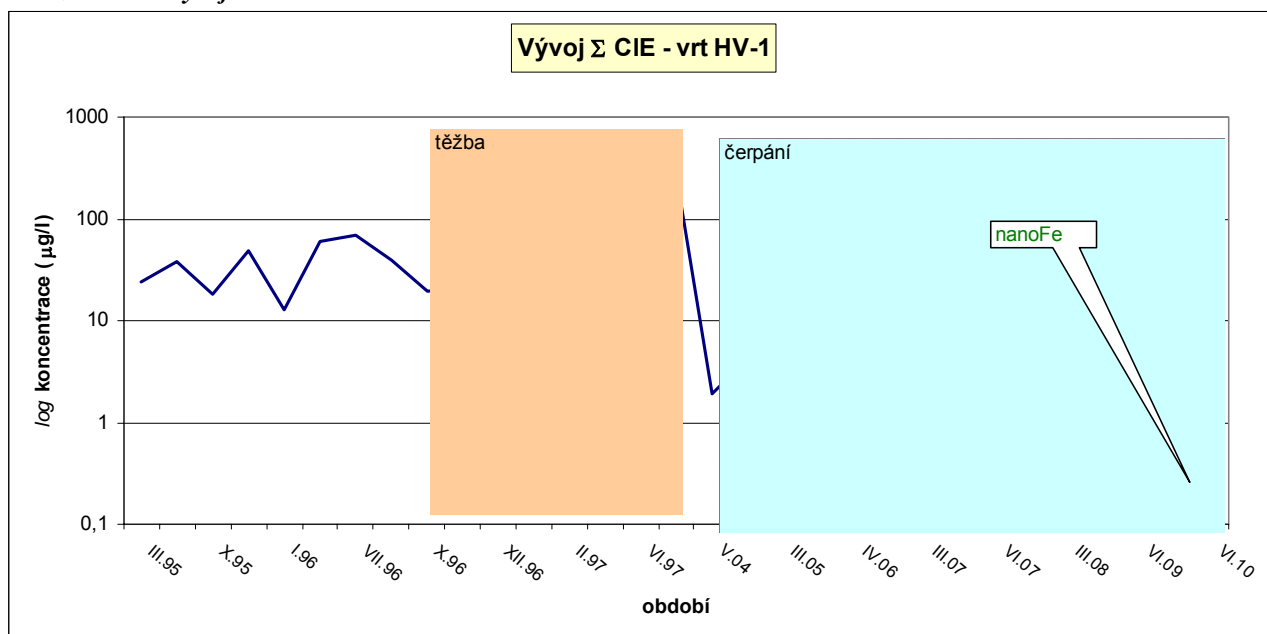
Poznámka ke grafickému vyhodnocení: Do grafů jsou orientačně zakresleny nejdůležitější kroky sanace (těžba, sanační čerpání, aplikace nanoželeza). Protože je v některých případech vysoký rozptyl naměřených hodnot, je zvoleno v grafech vybraných vrtů logaritmické měřítko.

6.2.1 Sanační a monitorovací vrty

Vrt HV-1

Vrt HV-1 byl vybudován v roce 1994 za účelem ověření migrace znečištění ve směru od skládky do kyšperské synklinály. V podzemních vodách ve vrtu HV-1 má z chlorovaných ethylenů **dominantní zastoupení PCE**. V období 1995 až první pololetí 1997 se pohybovaly koncentrace Σ CIE většinou v řádu desítek $\mu\text{g/l}$. K významnému nárůstu koncentrací došlo v období dokončování vymístění uložených odpadů. Maximální koncentrace byla zaznamenána v srpnu 1997 (272,2 $\mu\text{g/l}$). Po ukončení sanace skládkového tělesa došlo ke zřetelnému poklesu koncentrací Σ CIE v podzemní vodě tohoto vrtu. V posledních dvou letech (2008 – červen 2010) se koncentrace Σ CIE ve vrtu HV-1 pohybovaly většinou do 1 $\mu\text{g/l}$.

Obrázek č. 15: Vývoj Σ CIE – vrt HV-1

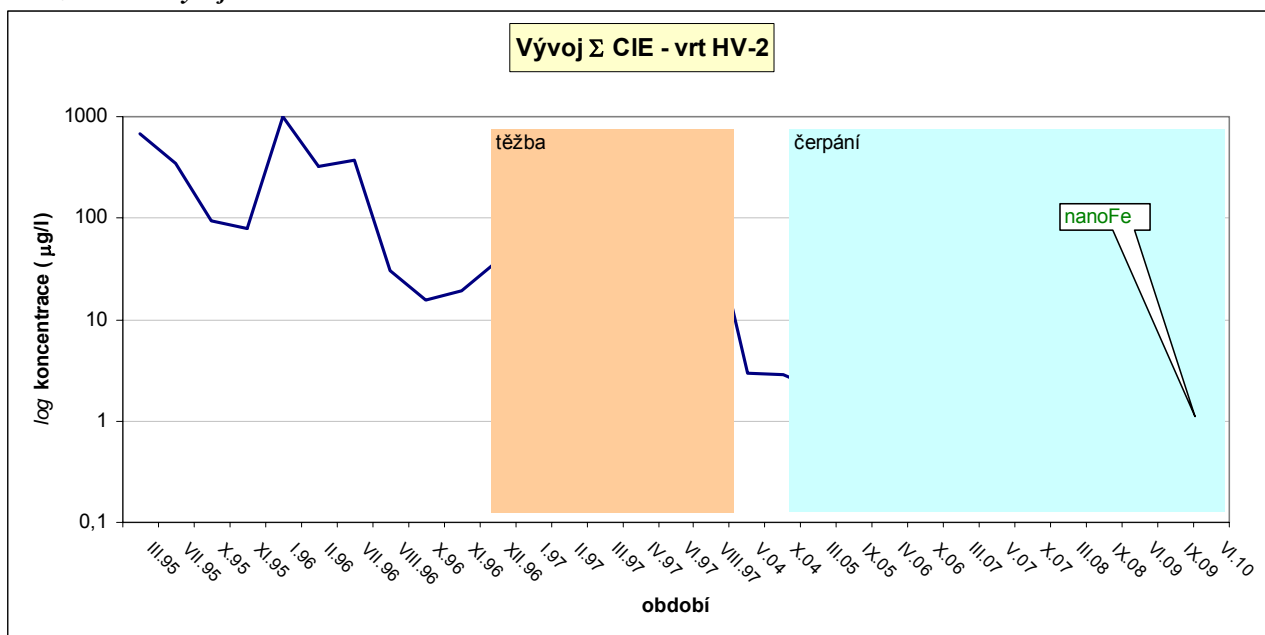


Z grafického vyhodnocení je patrné, že zásadní a prakticky okamžitý vliv na snížení koncentrací Σ CIE v podzemní vodě ve vrtu HV-1 mělo odtěžení deponovaných odpadů. Po ukončení těžby došlo k řádovému poklesu koncentrací Σ CIE v podzemní vodě. Sanačním čerpáním podzemní vody v ohnisku znečištění docházelo nadále k pozvolnému poklesu koncentrací. Přímý vliv aplikovaného nanoželeza na kvalitu podzemní vody v tomto vrtu lze vzhledem k migračním vlastnostem nanomateriálu prakticky vyloučit. Po aplikaci nanoželeza v ohnisku znečištění dochází k dalšímu postupnému poklesu koncentrací chlorovaných ethylenů v podzemní vodě tohoto vrtu.

Vrt HV-2

Vrt HV-2 byl vybudován jako monitorovací objekt v roce 1994. Dominantním kontaminantem podzemních vod vrtu HV-2 je TCE. Maximální koncentrace Σ CIE ve vrtu HV-2 byla indikována v lednu 1996 (993 $\mu\text{g/l}$). Následoval zhruba tříměsíční pozvolný pokles koncentrací Σ CIE. Koncentrace se posléze ustálily na úrovni převážně desítek $\mu\text{g/l}$. Opětovný nárůst koncentrace Σ CIE byl zaznamenán v dubnu 1997 (706 $\mu\text{g/l}$). Po ukončení těžby docházelo opět k postupnému poklesu koncentrací Σ CIE v podzemní vodě. V letech 2004 až 2007 se koncentrace CIU pohybovaly v řádu jednotek $\mu\text{g/l}$, v letech 2008 a 2009 se jednalo o koncentrace do 1 $\mu\text{g/l}$ nebo pod mezí detekce.

Obrázek č. 16: Vývoj Σ CIE – vrt HV-2

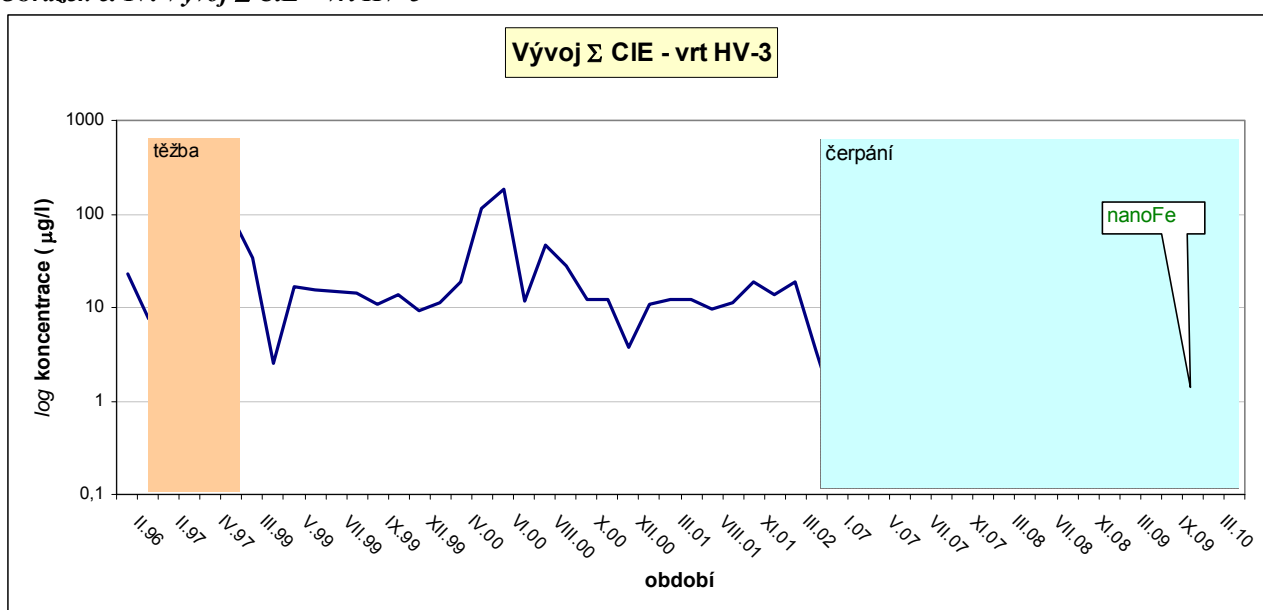


Z grafického vyhodnocení je patrné, že obdobně jako v případě vrtu HV-1, měla zásadní a prakticky okamžitý vliv na snížení koncentrací Σ CIE v podzemní vodě vrtu HV-2 odtěžení odpadů. Po ukončení těžby došlo k řádovému poklesu koncentrací Σ CIE v podzemní vodě a k dalšímu postupnému snižování koncentrací dochází v důsledku sanačního čerpání podzemní vody v ohnisku znečištění. Přímý vliv aplikovaného nanoželeza na kvalitu podzemní vody v tomto vrtu lze vzhledem k migračním vlastnostem nanomateriálu prakticky vyloučit. Od listopadu 2008 je koncentrace Σ CIE v podzemní vodě tohoto vrtu pod mezí detekce.

Vrt HV-3

Vrt HV-3 byl vybudován jako monitorovací v roce 1996 a je situován na spojnici mezi ohniskem kontaminace a vodárensky využívaným zdrojem Štola. V období od dubna 2002 až 2005 byl vrt neprůchodný (opakované znehodnocení objektu) a nebylo možné provádět odběry vzorků podzemních vod z tohoto vrtu. Zhruba v období těžby odpadů byl ve vrtu HV-3 dominantním kontaminantem TCE. Jeho maximální koncentrace byla zjištěna v dubnu 1997 (150,4 $\mu\text{g/l}$). Po ukončení těžby se jeho koncentrace ustálily na úrovni desítek $\mu\text{g/l}$. Výjimkou byl ojedinělý nárůst koncentrací v květnu a červnu 2000. V tomto období byl však dominantním kontaminantem podzemních vod vrtu HV-3 tetrachlorethen (114 $\mu\text{g/l}$). Koncentrace PCE se postupně ustálily v úrovni většinou do 5 $\mu\text{g/l}$. Zjištěné anomálie jsou zpravidla spjaté s mimořádnými klimatickými podmínkami (vysoké úhrny srážek, tání sněhové pokrývky apod.). V posledních třech letech osciluje sumární koncentrace CIE kolem 1 $\mu\text{g/l}$.

Obrázek č. 17: Vývoj Σ CIE – vrt HV-3



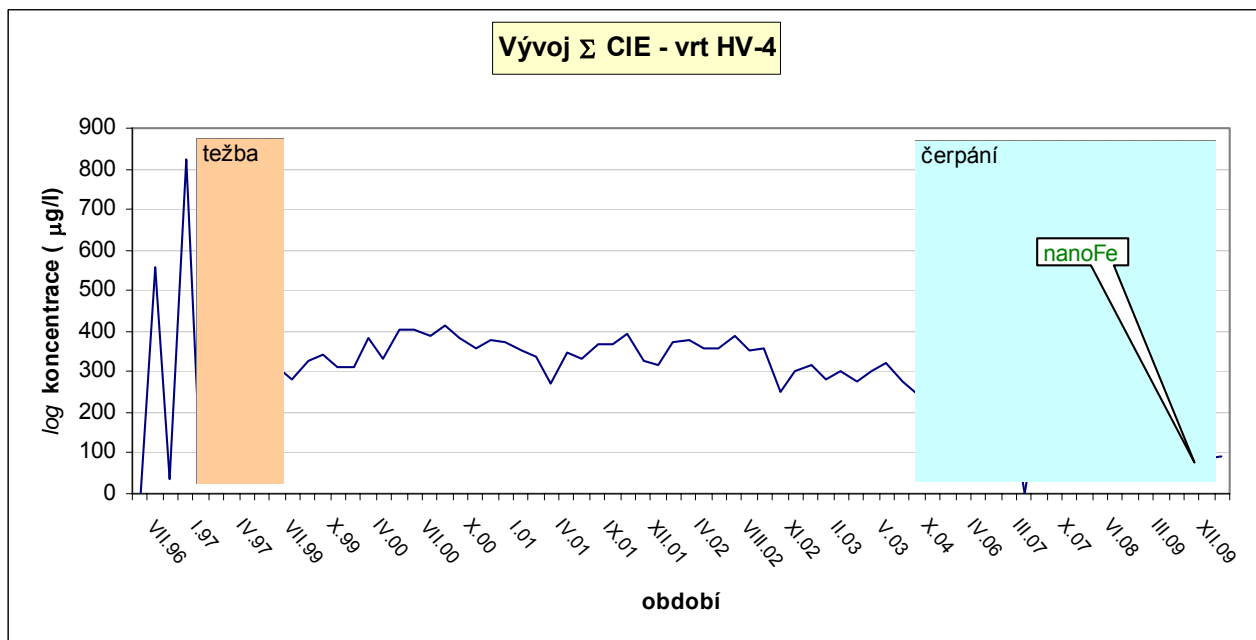
V případě vrtu HV-3 je obtížné s jistotou hovořit o významném vlivu těžby odpadů na kvalitu podzemní vody v tomto objektu, neboť z období před těžbou je k dispozici pouze jediný údaj. V letech 1999 až 2000 byly koncentrace Σ CIE víceméně stabilní (jednotky až desítky $\mu\text{g/l}$, kromě výše uvedených výkyvů) a údaje z následujících let chybí. Lze však poukázat na poměrně příznivý vliv sanačního čerpání podzemní vody v ohnisku kontaminace, které mělo pozitivní vliv na kvalitu podzemní vody ve vrtu HV-3. Přímý vliv aplikovaného nanoželeza na kvalitu podzemní vody v tomto vrtu lze opět prakticky vyloučit.

Vrt HV-4

Vrt HV-4 je situován ve směru do osy struktury kyšperské synklinály a jeho prostřednictvím je monitorována spodnoturonská zvržená. V průběhu těžby odpadů byly koncentrace Σ CIE značně rozkolísané a dosahovaly úrovně stovek $\mu\text{g/l}$. Po odstranění odpadů došlo k potlačení zastoupení výsechlorovaných uhlovodíků (TCE a PCE) a dominantním kontaminantem podzemní vody vrtu HV-4 je 1,2-cis-dichlorethylen. Z vývoje koncentrací 1,2-cis-dichlorethylenu nelze vysledovat jednoznačný trend. Koncentrace se v letech 2007 až 2009 pohybovaly nejčastěji v rozmezí desítek až stovek $\mu\text{g/l}$. 1,2-cis-dichlorethylen lze považovat za produkt dechlorace výše chlorovaných uhlovodíků na níže chlorované. Ve srovnání s vývojem kontaminace a zastoupením jednotlivých chlorovaných ethylenů ve vrtech HV-1 a

HV-2 je zřejmé, že ve vrtu HV-4 jsou pravděpodobně optimální fyzikálně-chemické podmínky ve zvodni pro biologickou dechloraci. Vrt je zhruba dvojnásobně hlubší než dva již zmíněné a je situován v místě s částečně odlišnými geologickými podmínkami. V hlubších partiích zvodně lze očekávat reduktivní podmínky, které jsou optimální pro dehalogenaci. Naopak níže chlorované uhlovodíky se za těchto podmínek odbourávají obtížně a dochází k jejich hromadění ve zvodni.

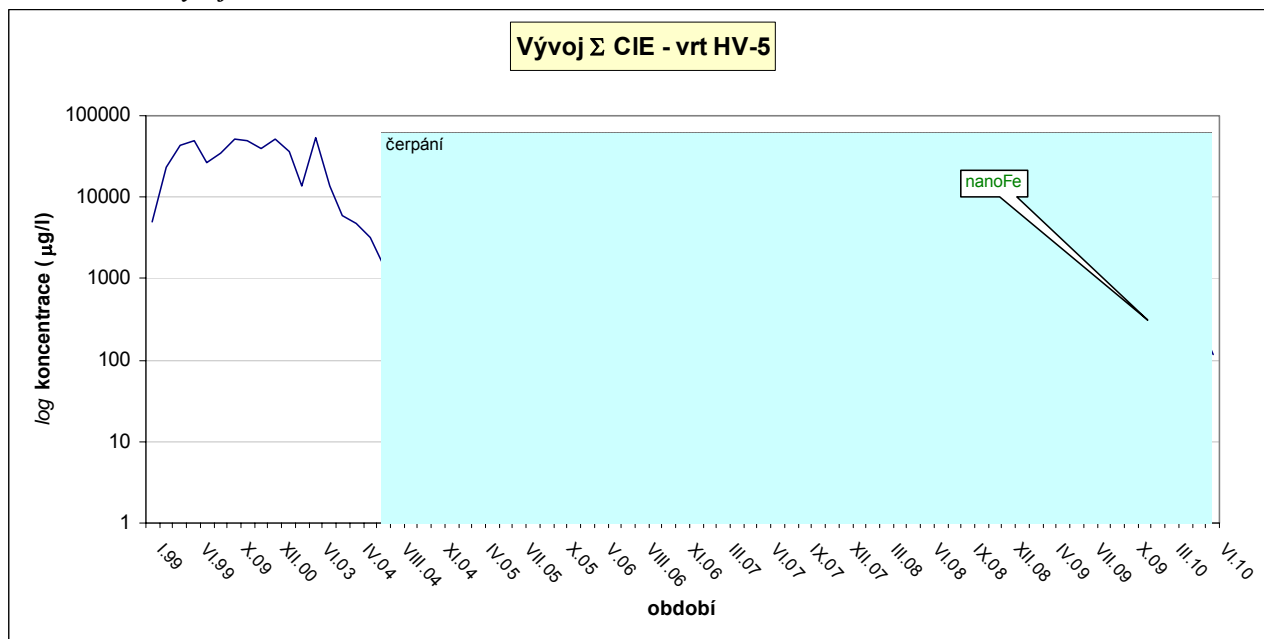
Obrázek č. 18: Vývoj Σ CIE – vrt HV-4



Na kvalitu podzemní vody ve vrtu HV-4 mělo odtěžení odpadů poměrně rychlý pozitivní vliv. Po ukončení těžby do zahájení sanačního čerpání podzemní vody v ohnisku znečištění byly koncentrace Σ CIE poměrně ustálené a nebyly zaznamenány zásadní výkyvy hodnot. Sanační čerpání podzemní vody se projevilo pozvolným poklesem koncentrací Σ CIE, které jsou od září 2008 většinou na úrovni desítek $\mu\text{g/l}$. Přímý vliv aplikovaného nanoželeza na kvalitu podzemní vody v tomto vrtu lze opět prakticky vyloučit. Poklesy koncentrací po aplikacích nanoželeza mohou být odrazem vývoje znečištění v ohnisku nebo také běžnými výkyvy, které jsou v tomto vrtu pravidelně dokumentovány.

Vrt HV-5

Vrt byl vybudován v roce 1997 a reprezentuje oblast jihovýchodního okraje skládkového prostoru, která je nejvíce vzdálena od prostoru přímého vylévání odmašťovacích lázní. Zásadní zastoupení v podzemních vodách vrtu HV-5 mají PCE a TCE. Jejich koncentrace měly na počátku hydrochemického sledování značně rozkolísaný průběh v rozsahu tisíců až desetitisíců $\mu\text{g/l}$.

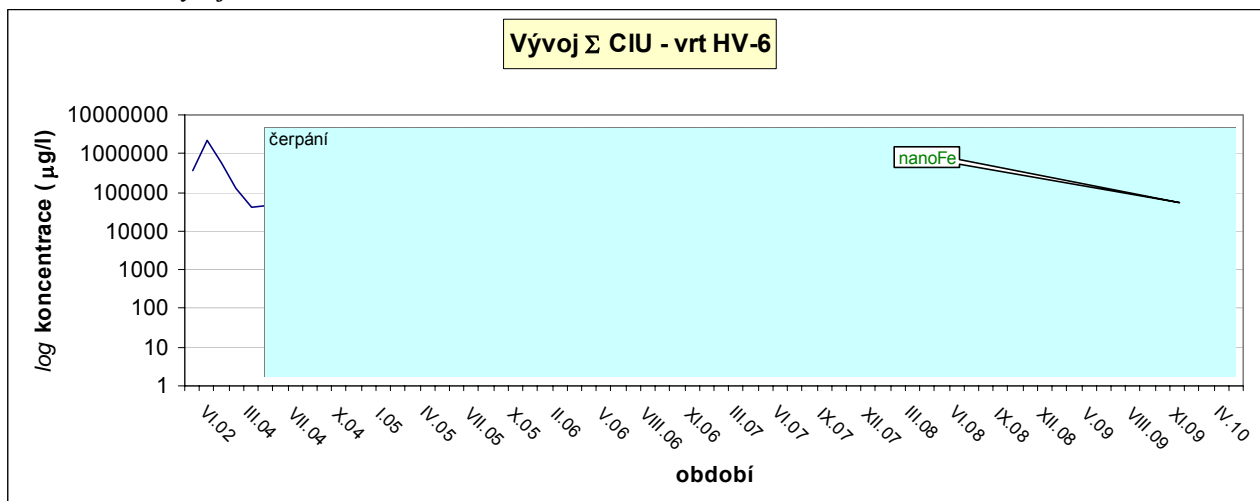
Obrázek č. 19: Vývoj Σ CIE – vrt HV-5

Vliv odtěžení odpadů na kvalitu vody ve vrtu HV-5 není možné posoudit, neboť nejsou k dispozici údaje o kvalitě podzemní vody z tohoto období. Z grafu je patrné, že sanační čerpání podzemní vody mělo od počátku zahájení pozitivní vliv na snížení koncentrací CIE v tomto objektu. Zhruba od poloviny roku 2005 do poloviny roku 2007 se koncentrace Σ CIE udržovaly na úrovni stovek $\mu\text{g/l}$ a po té do konce roku 2009 se jednalo převážně o desítky $\mu\text{g/l}$. Nárůst koncentrace Σ CIE, který byl zaznamenán v únoru 2010 (1470 $\mu\text{g/l}$) a v březnu 2010 (1210 $\mu\text{g/l}$), pravděpodobně souvisí s přerušением sanačního čerpání podzemních vod v období prosinec 2009 až únor 2010. Obnovení sanačního čerpání počátkem března se projevilo poklesem koncentrace Σ CIE v tomto vrtu.

Vrt HV-6

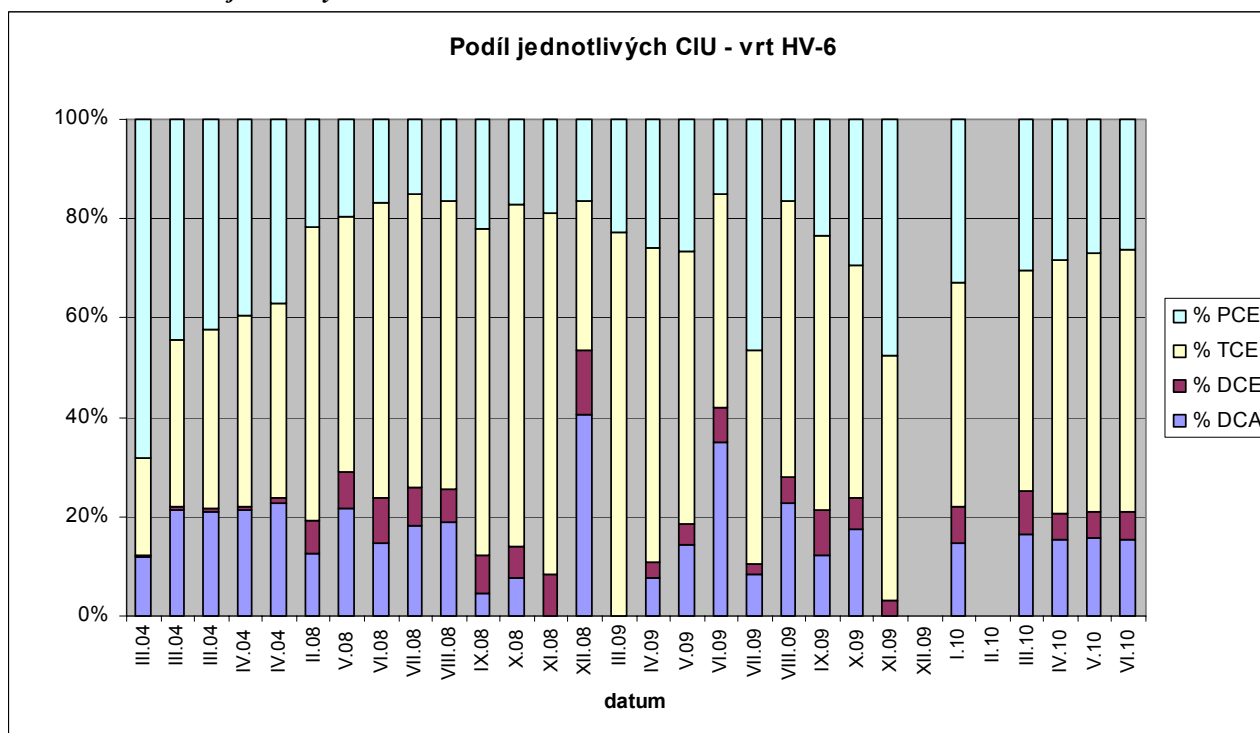
Vrt je situován v prostoru bývalého vjezdu na skládku, kde docházelo k přímému vylévání odpadních odmašťovacích lázní. Je situován v podrcené zlomové zóně proterozoických metamorfítů. Hlavní přítok do vrtu byl zastižen v hloubce cca 27 m p.t. [63]. Dominantní zastoupení v kontaminovaných podzemních vodách vrtu HV-6 měl před zahájením sanačního čerpání podzemních vod PCE, jehož koncentrace se pohybovaly v letech 2002 a 2003 v řádu statisíců $\mu\text{g/l}$. Od května 2004 (tj. po zahájení sanačního čerpání podzemních vod) získává dominantní zastoupení TCE.

Zahájením sanačního čerpání podzemní vody došlo k řádovému poklesu koncentrací Σ CIU v podzemní vodě vrtu HV-6, nicméně koncentrace stále oscilují v řádu desetitisíců $\mu\text{g/l}$. Aplikací nanoželeza v rámci pilotního testu bylo zaznamenáno snížení koncentrace Σ CIU na úroveň tisíců $\mu\text{g/l}$, ale jednalo se pouze o krátkodobý projev, kdy došlo poměrně brzy k návratu vysokých koncentrací. Aplikace nanoželeza v rámci sanace proběhla v prosinci 2009. V listopadu 2009 činila koncentrace Σ CIU v podzemní vodě tohoto vrtu 52600 $\mu\text{g/l}$. Po aplikaci nanoželeza činila koncentrace Σ CIU v lednu 2010 42400 $\mu\text{g/l}$, v březnu 31400 $\mu\text{g/l}$, a v dubnu 37800 $\mu\text{g/l}$. Indikovaný březnový pokles koncentrací souvisí rovněž s opětovným spuštěním sanačního čerpání podzemní vody. Od dubna 2010 dochází k opětovnému nárůstu koncentrací, a to jednak v důsledku přitékání fáze DNAPL z prostoru nového vrtu HV-12 a také v důsledku vyčerpání reakční schopnosti v prosinci 2009 aplikovaného nanoželeza.

Obrázek č. 20: Vývoj Σ CIU – vrt HV-6

Od roku 2008 jsou v podzemních vodách vybraných vrtů (HV-6, HV-7 a HV-8) sledovány rovněž koncentrace 1,2-dichlorethanu (DCA), protože bylo zjištěno, že tento kontaminant má v nejvíce znečištěných vrtech významné postavení. V případě vrtu HV-6 se jeho koncentrace pohybovaly v řádu tisíců až desetitisíců $\mu\text{g/l}$. Podíl DCA na celkové sumě CIU se průměrně pohybuje kolem 15%. Vývoj zastoupení jednotlivých CIU ve směsi je znázorněn na obrázku č. 21. Po aplikaci nanoželeza v prosinci 2009 je složení směsi CIU poměrně konstantní.

Obrázek č. 21: Podíl jednotlivých CIU ve směsi – vrt HV-6

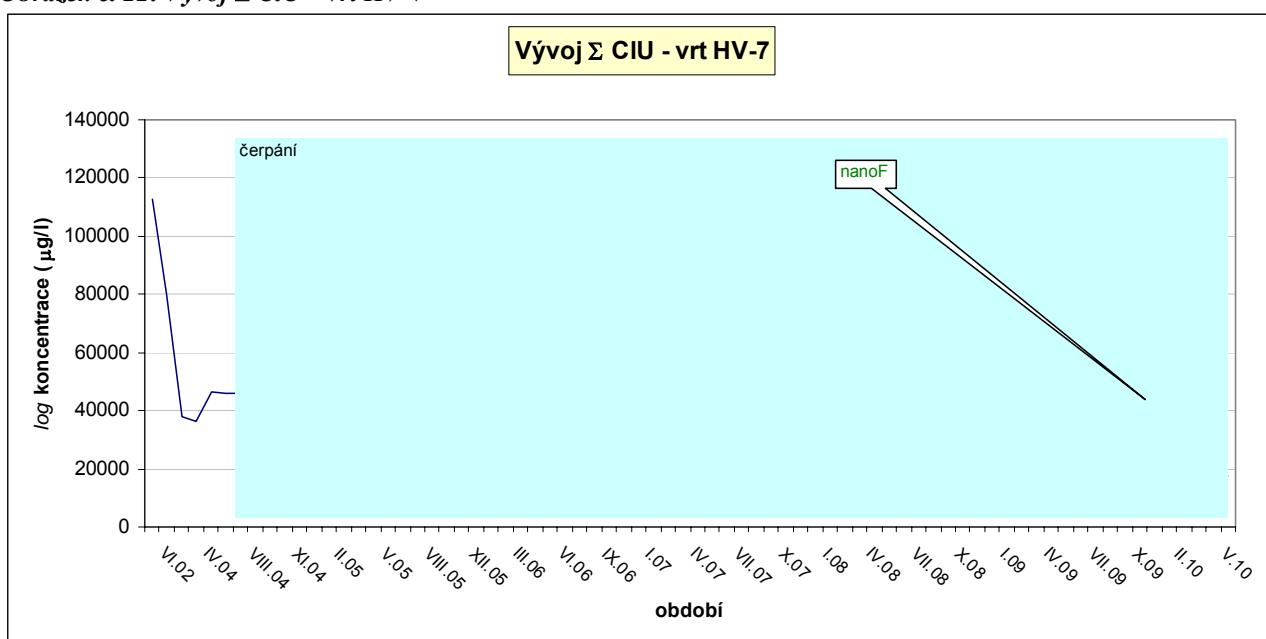


Vrt HV-7

Geologická pozice vrtu HV-7 je obdobná jako v případě vrtu HV-6. Je situován v prostoru hranice s permskými sedimenty. Vývoj koncentrací jednotlivých sledovaných chlorovaných uhlovodíků v podzemní vodě vrtu HV-7 měl značně rozkolísaný trend. Při posouzení celkového trendu lze sice konstatovat pozvolný pokles koncentrací, ale koncentrace Σ CIU v tomto vrtu i po zhruba šesti letech sanačního čerpání výrazně neklesají.

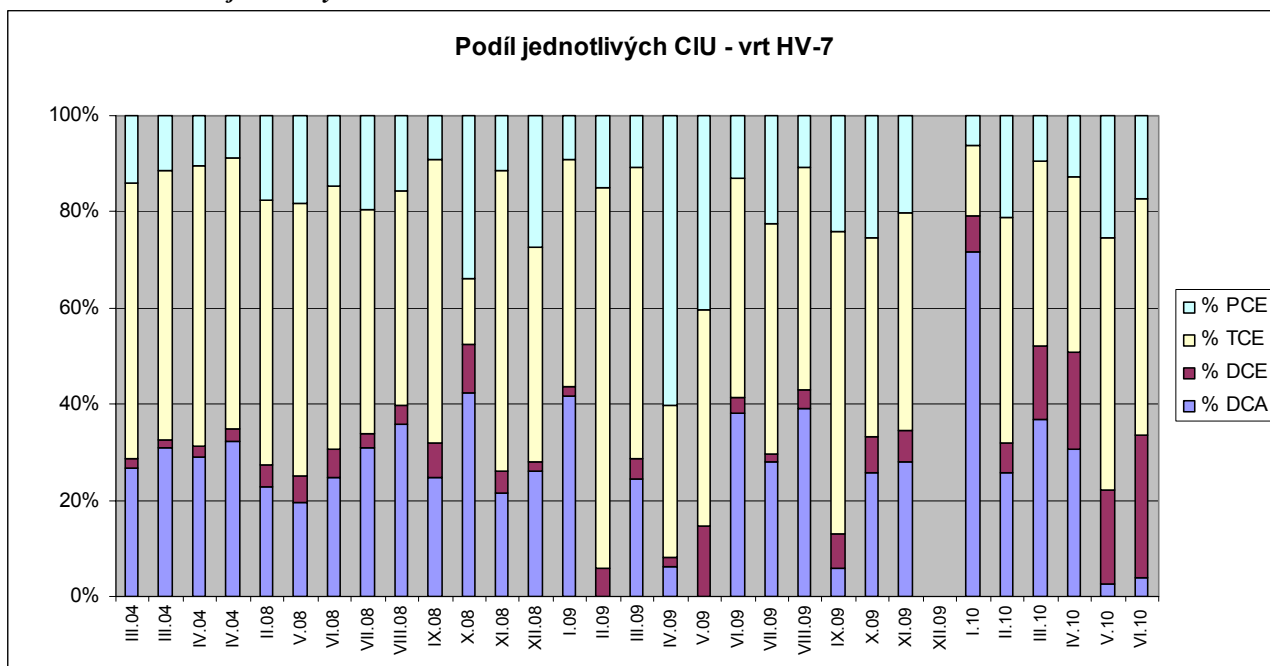
Aplikace nanoželeza se projevila spíše výraznějším rozkolísáním hodnot než dlouhodobějším poklesem koncentrací. V listopadu 2009 (před aplikací nanoželeza) činila sumární koncentrace CIU v podzemní vodě tohoto vrtu 46200 $\mu\text{g/l}$. Od února 2010 je patrný pozvolný pokles koncentrací až na dubnových 13400 $\mu\text{g/l}$. Koncentrace 131200 $\mu\text{g/l}$ zjištěná v lednu 2010 je značně odchýlená od běžně zjišťovaných hodnot. Nelze zde zcela vyloučit chybu odběru vzorku nebo laboratorního stanovení. Vysoká koncentrace by také mohla být způsobena nátokem fáze DNAPL z okolí vrtu HV-12 a přerušením čerpání po aplikaci nanoželeza.

Obrázek č. 22: Vývoj Σ CIU – vrt HV-7



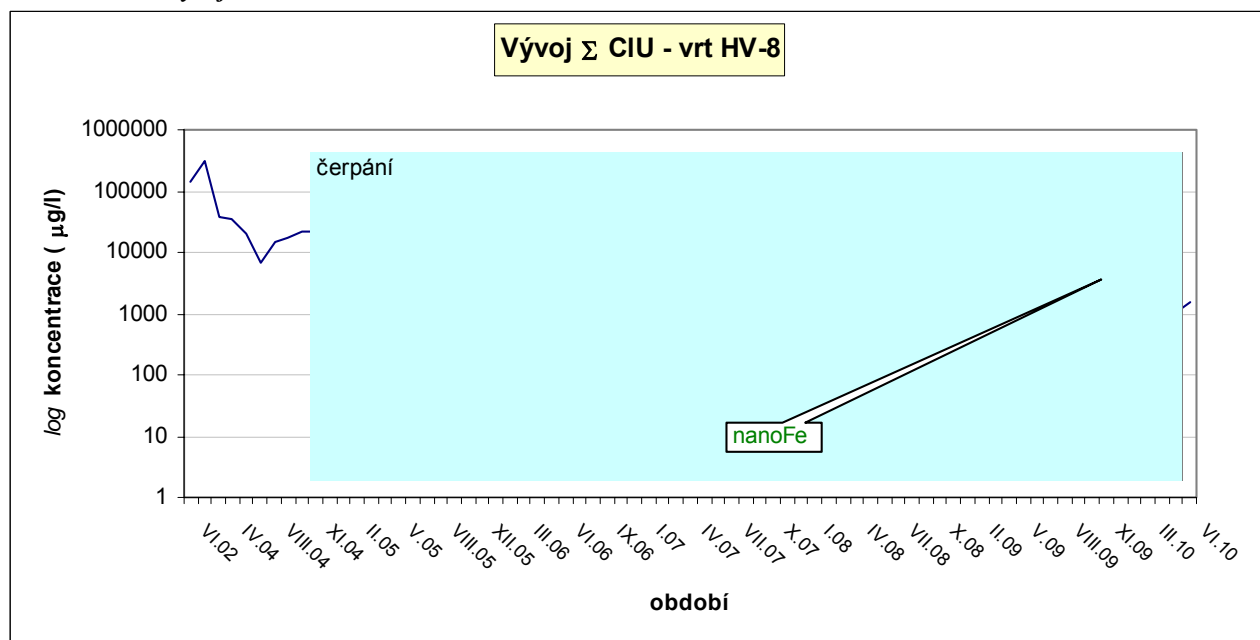
Z posouzení podílu jednotlivých CIU ve směsi je zřejmé, že dominantní zastoupení v podzemní vodě vrtu HV-7 má většinou TCE (v průměru 48%). Významné postavení má rovněž DCA (v průměru 27%). Výrazný nárůst podílu DCA je patrný v lednu 2010 po aplikaci nanoželeza, v březnu až červnu pak nárůst podílu DCE.

Obrázek č. 23: Podíl jednotlivých CIU ve směsi – vrt HV-7



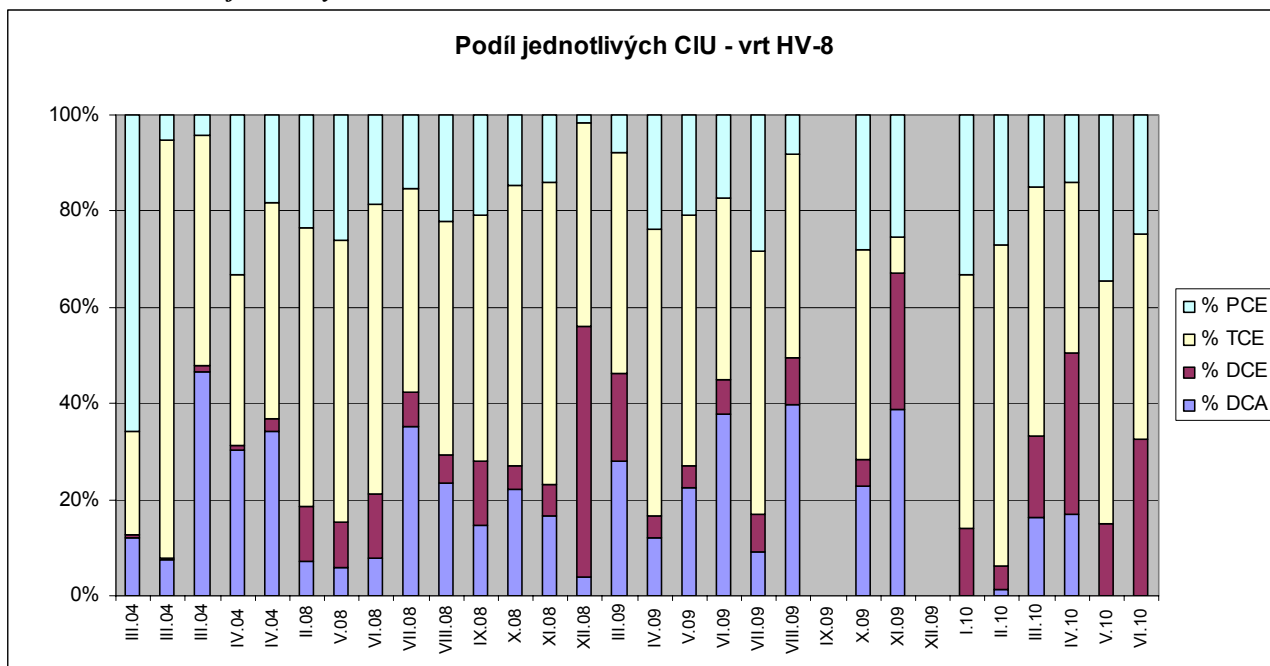
Vrt HV-8

Vývoj hodnot koncentrací sledovaných chlorovaných uhlovodíků v podzemní vodě ve vrtu HV-8 má obdobný průběh jako v případě vrtu HV-6. Značně rozkolísané a vysoké koncentrace se v období VII.2006 až IV.2008 postupně ustálily. Dominantní zastoupení ve směsi měl na počátku sanačního čerpání PCE, ale postupně se dominantním stává TCE.

Obrázek č. 24: Vývoj Σ CIU – vrt HV-8

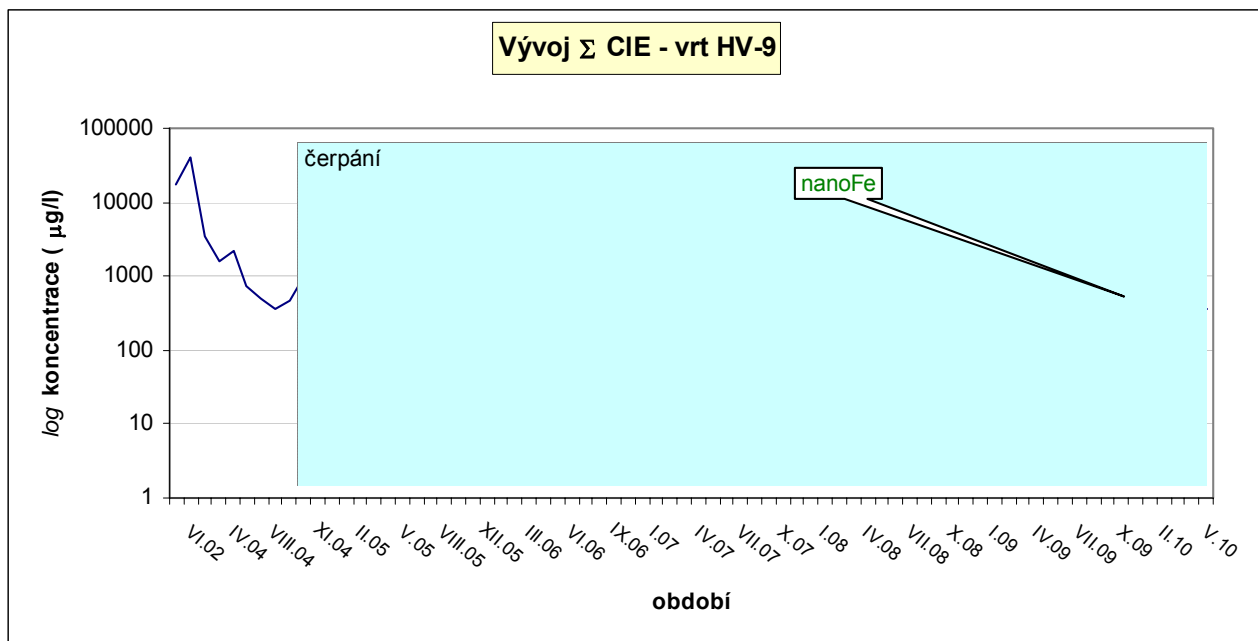
Zhruba od poloviny roku 2008 je patrné opět výrazné kolísání koncentrací Σ CIU v podzemní vodě tohoto vrtu. Je tedy obtížné rozlišit vliv aplikovaného nanoželeza od přirozených výkyvů. Patrný je ale například nárůst zastoupení DCE v prosinci 2008 (po aplikaci nanoželeza v rámci pilotního testu). V prosinci 2009 proběhla aplikace nanoželeza v rámci sanace. V lednu 2010 byl zjištěn nárůst koncentrací Σ CIU v podzemní vodě vrtu HV-8, který byl patrně důsledkem přerušení sanačního čerpání. Od února do dubna 2010 je již zřetelný postupný pokles koncentrací. Složení směsi CIU se po aplikaci nanoželeza mění, a to zejména ve prospěch zastoupení DCE.

Obrázek č. 25: Podíl jednotlivých CIU ve směsi – vrt HV-8



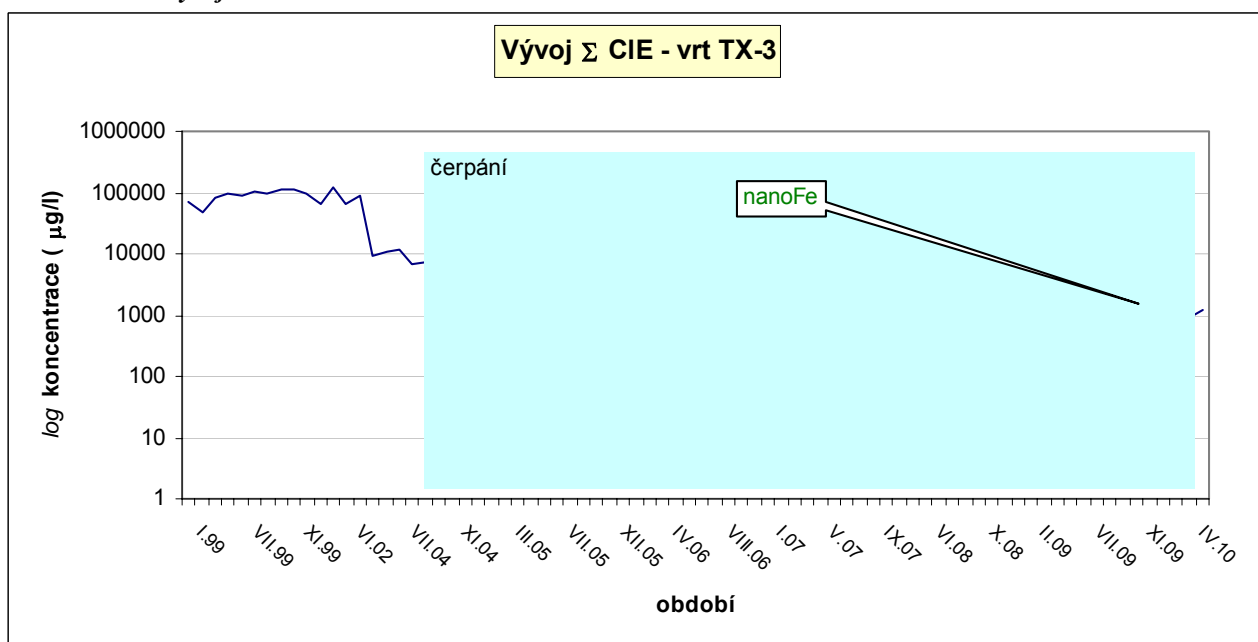
Vrt HV-9

Koncentrace Σ CIE se v podzemních vodách vrtu HV-9 před zahájením sanačního čerpání pohybovaly v řádu desetitisíců $\mu\text{g/l}$. V průběhu sanačního čerpání dochází k postupnému poklesu koncentrací Σ CIE, které se v současnosti pohybují nejčastěji v řádu stovek $\mu\text{g/l}$. Vliv aplikovaného nanomateriálu nelze z vývoje koncentrací jednoznačně vysledovat. Vzhledem ke vzdálenosti vrtu HV-9 od aplikačních vrtů lze předpokládat, že nedošlo k přímému ovlivnění vody v tomto vrtu aplikací nanoželeza při pilotním testu ani při prvním kole aplikace v rámci sanace.

Obrázek č. 26: Vývoj Σ CIE – vrt HV-9

Vrt TX-3

Před zahájením sanačního čerpání se koncentrace Σ CIE v podzemní vodě ve vrtu TX-3 pohybovaly většinou v řádu desetitisíců až statisíců $\mu\text{g/l}$. Po zahájení čerpání v březnu 2004 docházelo k pozvolnému poklesu koncentrací, které se nyní pohybují většinou v řádu stovek až tisíců $\mu\text{g/l}$. Zvýšená koncentrace Σ CIE v prosinci 2008 souvisí patrně s přerušением sanačního čerpání při pilotním testu, po kterém následuje pokles koncentrací v prvním čtvrtletí roku 2009. Vzestup koncentrací na podzim 2009 může souviset s vyčerpáním účinnosti aplikovaného nanoželeza. Po další aplikaci v prosinci 2009 dochází opět k poklesu koncentrací na úroveň stovek $\mu\text{g/l}$. V červnu 2010 je patrný mírný nárůst koncentrací, který souvisí patrně s postupným vyčerpáváním účinnosti aplikovaného nanoželeza.

Obrázek č. 27: Vývoj Σ CIE – vrt TX-3

6.2.2 Vodárensky využívané zdroje

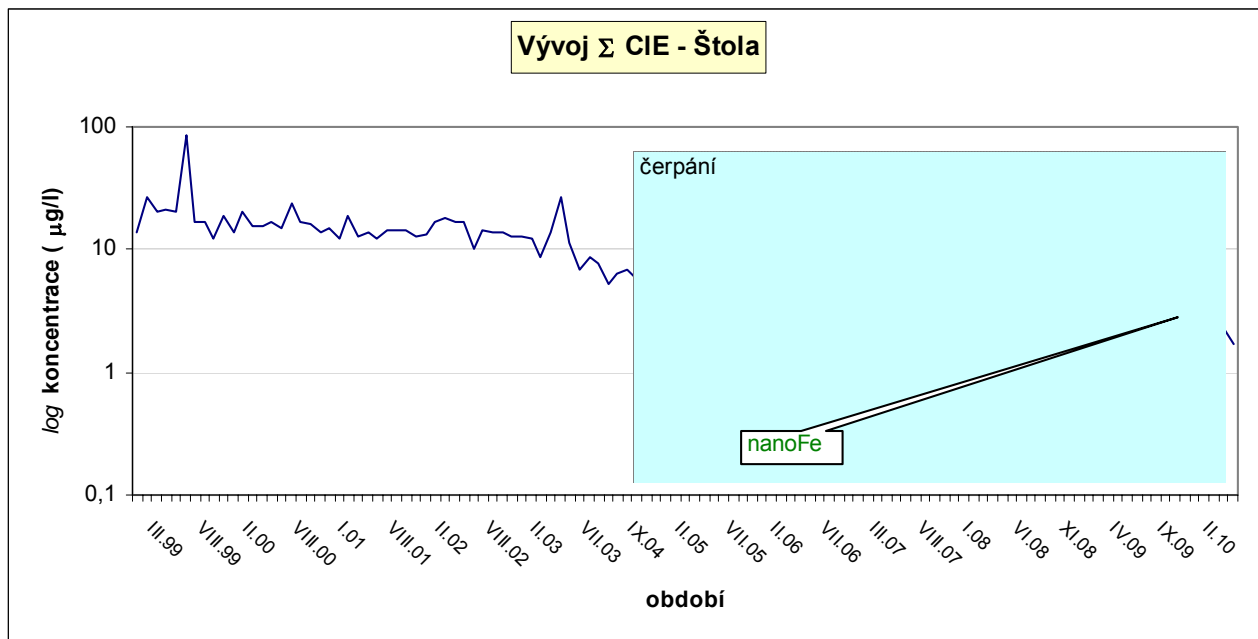
Štola

V rámci sanačních prací a monitoringu probíhá rovněž sledování jakosti podzemní vody na vodárensky využívaném zdroji Štola. Z vyhodnocení výsledků monitoringu kvality podzemních vod vyplynulo, že v objektu Štola došlo zhruba v průběhu roku 2001 ke změně poměrů jednotlivých chlorovaných ethylenů v podzemní vodě. Od tohoto roku zaujímá dominantní postavení PCE. V období do roku 2001 měl dominantní postavení spíše TCE. Chlorované ethany nebyly sledovány.

Tabulka č. 15: Průměrné roční koncentrace Σ CIE v podzemní vodě – objekt Štola

rok	Σ CIE ($\mu\text{g/l}$)
1999	24,6
2000	16,9
2001	14,1
2002	14,9
2003	14,0
2004	6,6
2005	6,9
2006	5,5
2007	5,6
2008	4,3
2009	3,3

Obrázek č. 28: Vývoj Σ CIE – Štola

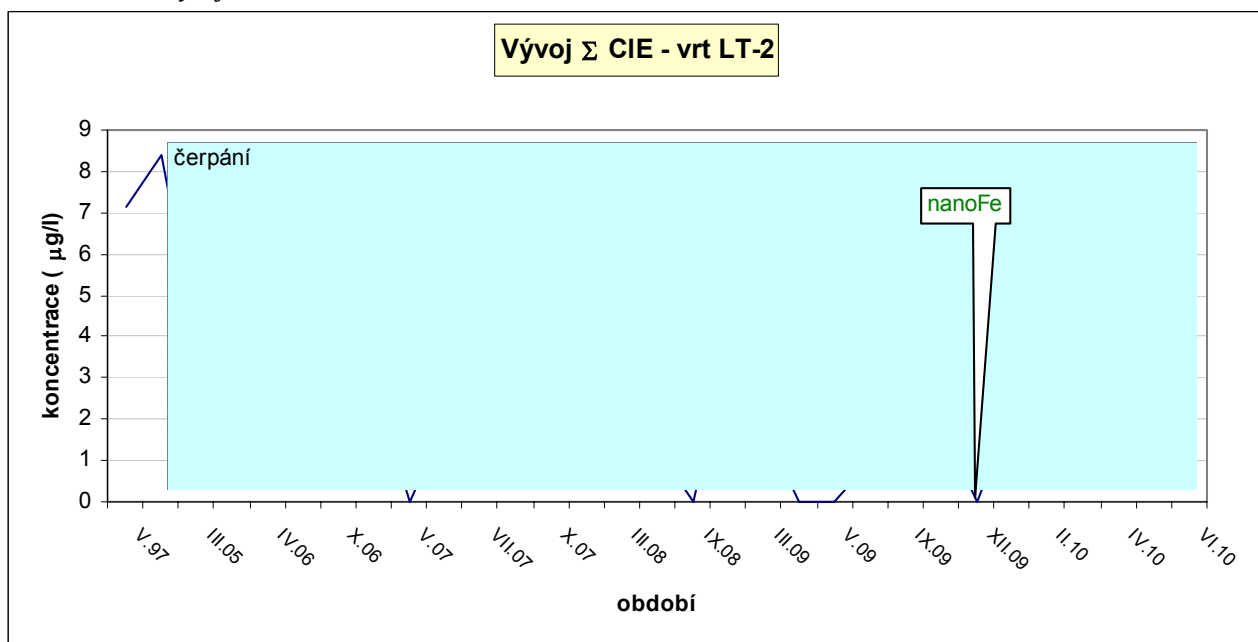


Z uvedeného přehledu vývoje průměrných koncentrací chlorovaných ethylenů v podzemní vodě objektu Štola je patrné, že dochází v důsledku sanačních prací na lokalitě k postupnému snižování úrovně znečištění využívaných podzemních vod.

Vrt LT-2

V případě vrtu LT-2 nebyl v minulosti prováděn pravidelný monitoring kvality podzemních vod. V roce 2005 bylo prováděno sledování kvality podzemní vody v tomto zdroji s pololetní četností, v roce 2006 probíhalo čtvrtletní vzorkování vrtu LT-2, od listopadu 2009 probíhá monitoring s měsíční četností. Z grafického vyhodnocení výsledků je patrné, že zahájení sanačního čerpání podzemních vod na lokalitě Písečná mělo pozitivní vliv na kvalitu vody v LT-2 a docházelo k postupnému snižování koncentrací chlorovaných ethylenů v podzemní vodě ve vrtu LT-2 do zhruba poloviny roku 2006. Od tohoto data do současnosti byly koncentrace Σ CIE značně rozkolísané. Obdobně jako v případě Štoly dochází ve vrtu LT-2 ke zhoršení kvality podzemní vody v souvislosti s přerušením sanačního čerpání na lokalitě. Výkyvy v koncentracích mohou být způsobeny momentálním využíváním vrtu LT-2 k doplňování vodovodní sítě (dle dostatečnosti objektu Štola). Vrt LT-2 je využíván pro odklání přísunu znečištění ze směru proudění podzemní vody na Štola (hydraulické odpouštění vody z vrtu LT-2 v objemu cca 15 l/s) [1].

Obrázek č. 29: Vývoj Σ CIE – vrt LT-2



7 DISKUSE

Cílem rigorózní práce bylo zhodnotit výběr aplikovaných sanačních metod a jejich vliv na kvalitu podzemních vod jednak na samotné lokalitě, jednak ve vodárensky využívaných zdrojích.

Jak již bylo řečeno, výběr sanační technologie je mimo jiné závislý také na stupni poznání a vývoji výzkumu v daném čase. Sanační metoda však není jediným faktorem, který je rozhodující pro snížení míry kontaminace v jednotlivých vrtech. Zásadní význam mají mimo jiné také přírodní poměry zájmového území (geologické, hydrogeologické, tektonické), na kterých je přímo závislý transport znečištění z jeho ohniska.

Na lokalitě se uplatňuje především transport do oblasti permu a transport do oblasti křídý, tzn. do osy kyšperské synklinály a podél kyšperského zlomu. **Transport ve směru do osy kyšperské synklinály** lze dokumentovat posouzením vývoje znečištění podzemních vod ve vrtech HV-1, HV-2 a HV-4. Z vývoje znečištění je zřejmé, že k migraci kontaminace v tomto směru docházelo zejména před odtěžením odpadů uložených na skládce. Před odstraněním odpadů docházelo k intenzivnímu vymývání znečištění. Tento transportní mechanismus se výrazně podílel na kvalitě podzemních vod zejména vrtů HV-1 a HV-2. Po ukončení těžby došlo v uvedených objektech k prokazatelnému snížení míry znečištění, a to ze stovek $\mu\text{g/l}$ na desítky $\mu\text{g/l}$. Patrná je rovněž stabilizace úrovně znečištění podzemních vod. Sanační čerpání podzemních vod již nemá pro vývoj znečištění ve vrtech HV-1 a HV-2 zásadní význam, nicméně koncentrace sumy sledovaných chlorovaných uhlovodíků se zde od ukončení těžby v průběhu sanačního čerpání podzemní vody udržovaly na úrovni jednotek $\mu\text{g/l}$. Po aplikaci nanoželeza je patrný další pokles koncentrací chlorovaných ethylenů v podzemní vodě těchto vrtů na úroveň většinou desetin $\mu\text{g/l}$ nebo pod mez detekce.

V případě vrtu HV-4 je patrný příznivý vliv odstranění uložených odpadů na kvalitu podzemní vody. V průběhu těžby docházelo k významnému kolísání koncentrací v rozsahu desítek až stovek $\mu\text{g/l}$. Po ukončení těžby byly koncentrace chlorovaných ethylenů v tomto vrtu víceméně stabilizované v řádu stovek $\mu\text{g/l}$. V důsledku sanačního čerpání podzemních vod se v podzemní vodě koncentrace chlorovaných ethylenů v řádu stovek $\mu\text{g/l}$ v podstatě udržovaly (došlo pouze k pozvolnému snížení úrovně kontaminace zhruba o 50 $\mu\text{g/l}$). Od druhé poloviny roku 2008, pravděpodobně v souvislosti s aplikací nanoželeza a změnami v ohnisku znečištění, se koncentrace chlorovaných ethylenů ve vrtu HV-4 pohybují v řádu desítek $\mu\text{g/l}$.

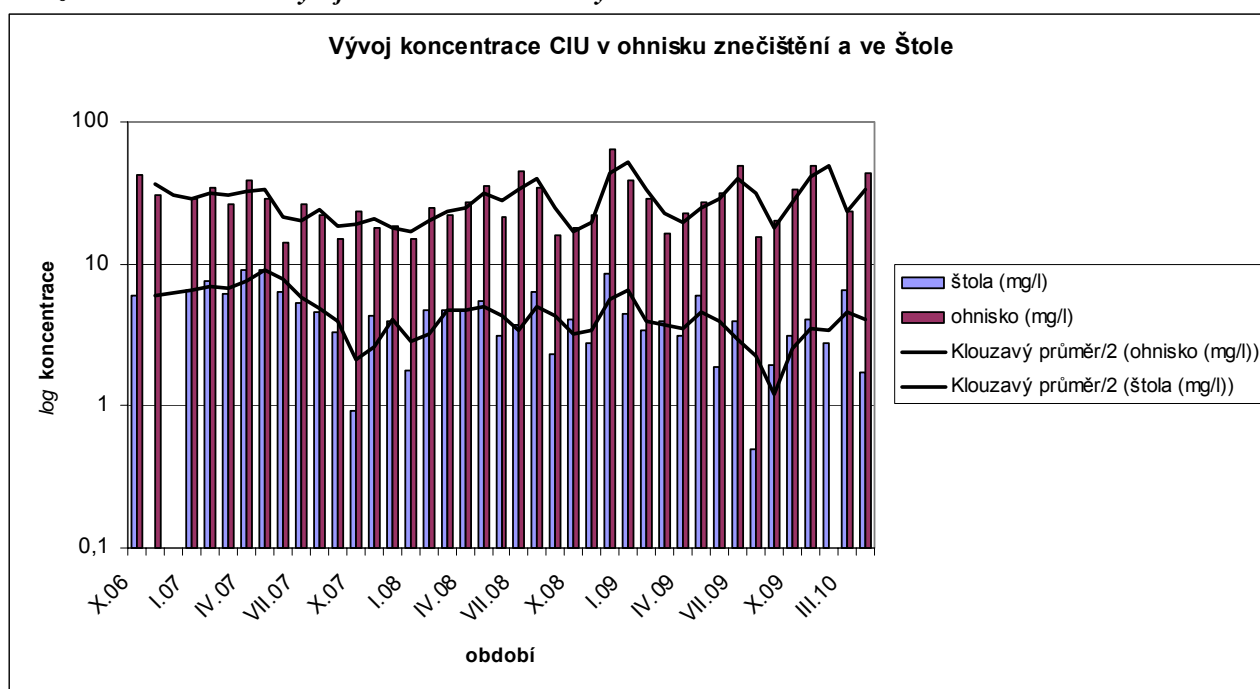
Transport podél kyšperského zlomu, tj. ve směru proudění od skládky k vodnímu zdroji Štola, lze vzhledem ke složitým poměrům v zájmovém prostoru velice obtížně kvantifikovat. Rychlost proudění podzemní vody podél kyšperského zlomu k vodárensky využívaným zdrojům je i za přispění hydraulické ochrany značně vysoká a odpovídá řádově jednotkám až nižším desítkám m/den [1].

Průběžným monitoringem bylo zjištěno, že změny odehrávající se v ohnisku znečištění se ve Štole projevují s několikaměsíčním zpožděním. Na kvalitě vody ve Štole se prokazatelně odráží například přerušení sanačního čerpání na zájmové lokalitě. Bylo provedeno vyhodnocení vzájemného vztahu vývoje znečištění v ohnisku kontaminace a v podzemních vodách vodního zdroje Štola za období let 2006 až červen 2010. V hodnoceném časovém období již probíhalo sanační čerpání podzemních vod na lokalitě a byly tedy podstatně ovlivněny hydraulické poměry území. Koncentrace znečištění v ohnisku kontaminace byla vypočtena jako průměrná koncentrace ΣCIU v podzemních vodách vrtů HV-6, HV-7 a HV-8

(do grafu byla pro větší názornost použita koncentrace přepočtená na mg/l pro ohnisko znečištění, koncentrace CIE ve Štole je v µg/l).

Z grafického vyhodnocení je patrná podobnost vývoje znečištění podzemních vod v ohnisku a ve Štole. Změny koncentrací sledovaných chlorovaných uhlovodíků v ohnisku znečištění se odrážejí na kvalitě podzemní vody ve Štole většinou s časovým zpožděním v řádu měsíců. Byl proveden výpočet koeficientu korelace pro odezvu ve Štole na situaci v ohnisku, přičemž nejvyšší koeficient korelace byl zjištěn pro zpoždění 5 měsíců (koeficient korelace $r = 0,32$). Hodnotu korelačního koeficientu lze v tomto případě považovat za poměrně vysokou, a to zejména s ohledem na vzdálenost ohniska kontaminace a vodního zdroje Štola (cca 2 km), složitost přírodních poměrů lokality a ovlivnění hydraulických poměrů sanačním čerpáním. Lze předpokládat, že ukončení sanačního čerpání podzemních vod v indikovaném ohnisku znečištění by mohlo představovat zvýšení rychlosti proudění ve směru k využívanému vodnímu zdroji a projevílo by se zhoršením kvality podzemní vody ve zdroji.

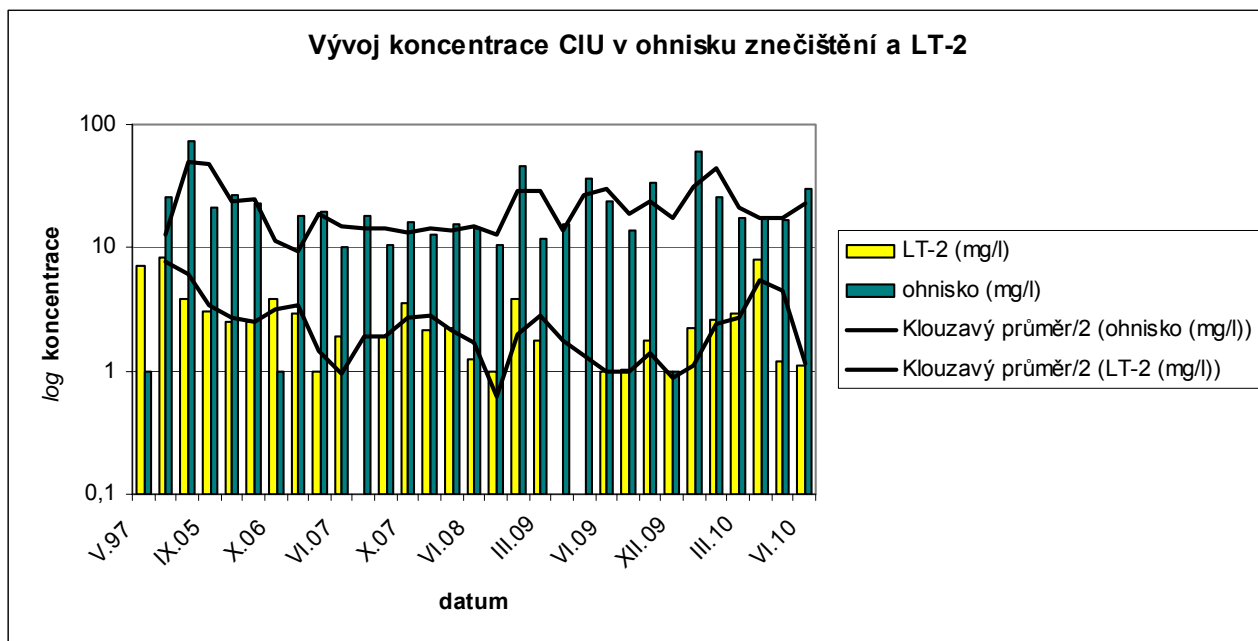
Obrázek č. 30: Porovnání vývoje koncentrací sledovaných CIU – Štola a ohnisko



Před zahájením sanačního čerpání v ohnisku znečištění se sumární koncentrace chlorovaných ethylenů ve Štole pohybovaly v řádu desítek µg/l. V průběhu sanačního čerpání došlo k postupnému poklesu na jednotky µg/l. Na této úrovni se koncentrace ve Štole udržují zhruba od poloviny roku 2007. V průběhu let 2008 až 2010 však byly zaznamenány ojedinělé nárůsty koncentrací, které pravděpodobně souvisejí s přerušením sanačního čerpání v ohnisku.

Z porovnání vývoje koncentrací polutantů v ohnisku a ve vrtu LT-2 není podobnost vývoje z grafického hodnocení již tak patrná. Významnější nárůst koncentrací chlorovaných ethylenů ve vrtu LT-2 byl zaznamenán v dubnu 2010 (7,89 µg/l). Je možné, že se jedná o opožděnou reakci na vysoké koncentrace kontaminantů v ohnisku indikované v lednu 2010. Kvantifikovat korelaci bylo poněkud obtížné, protože není k dispozici dostatečně dlouhá řada pravidelných sledování kvality podzemní vody ve vrtu LT-2. Koeficient korelace pro tříměsíční odezvu ve vrtu LT-2 na stav v ohnisku činí $r = 0,76$ (z hodnot koncentrací zjištěných v období září 2007 až červen 2010), což představuje poměrně těsnou vazbu.

Obrázek č. 31: Porovnání vývoje koncentrací sledovaných CIU – LT-2 a ohnisko

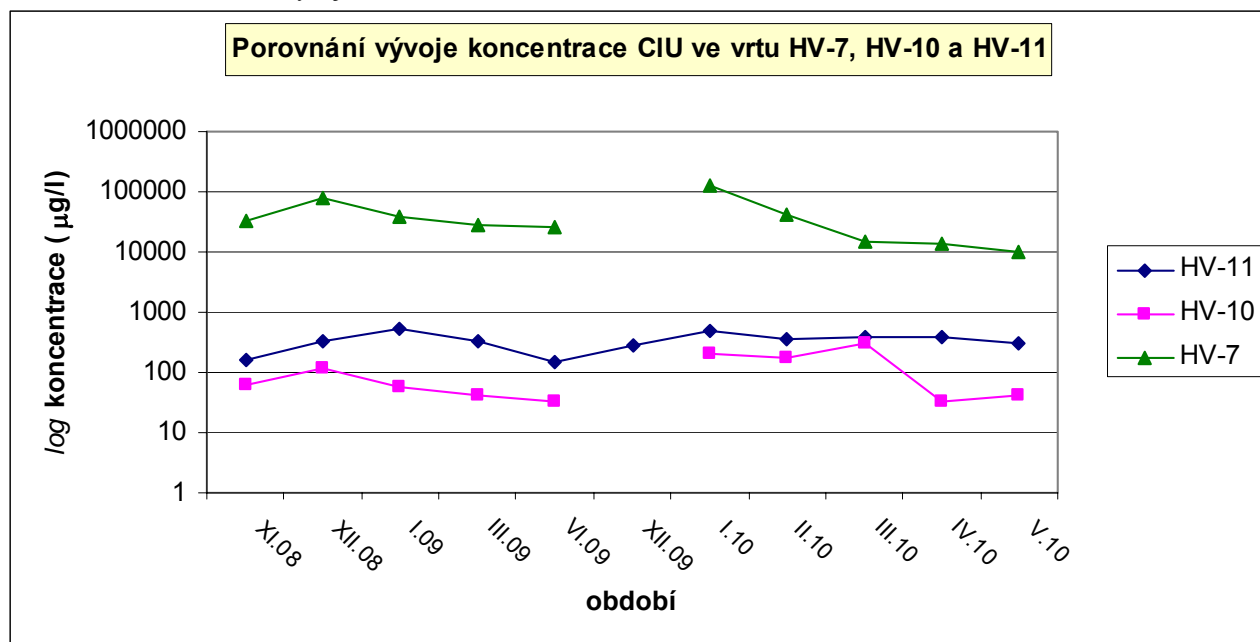


Transport do oblasti permu lze diskutovat v souvislosti s vývojem koncentrací ve vrtech řady TX (vrt TX-3 se nachází v bezprostřední blízkosti skládky, vrt TX-5 se nachází v údolí pod skládkou ve vzdálenosti cca 200 m od tělesa skládky, vrt TX-4 pak ve vzdálenosti cca 800 m od skládky) a vrtech HV-10 a HV-11.

Silné ovlivnění permské zvodně lze prostorově omezit pouze na bezprostřední okolí skládky. Kontaminace ve směru proudění podzemní vody se vzdáleností poměrně rychle vyznívá. K zásadní dotaci znečištění do prostředí permu docházelo zejména v době vlastního provozu skládky (nekontrolované úniky kalů mimo skládkové těleso v důsledku nekázně při manipulaci s nimi). V období před vymístěním uložených odpadů docházelo k vymývání kontaminantů atmosférickými srážkami a následné dotaci znečištění do permské zvodně. Monitoring podzemní vody vrtů situovaných do oblasti permu není příliš četný (TX-4, TX-5 pouze 2x ročně, HV-10 a HV-11 nové vrty). Na počátku sanačního čerpání podzemních vod se koncentrace Σ CIE ve vrtech TX-4 a TX-5 pohybovaly v řádu prvních desítek $\mu\text{g/l}$ a v průběhu sanačního čerpání je patrný pokles koncentrací na úroveň prvních jednotek $\mu\text{g/l}$.

Z obrázku č. 32 je patrný obdobný vývoj koncentrace Σ CIE v monitorovacích vrtech HV-10 a HV-11 s vývojem v kontaminovaném vrtu HV-7. Vrty HV-10 a HV-11 situovány v poměrně malé vzdálenosti od vrtu HV-7 (HV-10 cca 25 m, HV-11 cca 55 m) a změny koncentrací v souvislosti se změnami v ohnisku jsou rychlejší a zřetelnější než v případě vrtů řady TX.

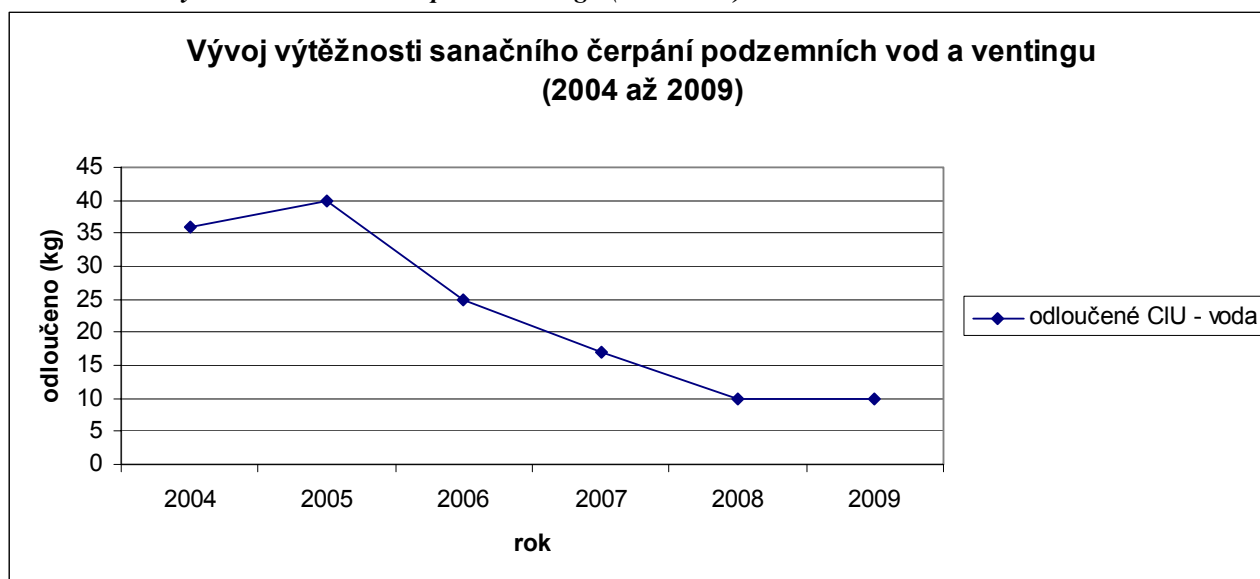
Obrázek č. 32: Porovnání vývoje koncentrací CIU – vrt HV-7 a HV-10, HV-11



Odtěžení deponovaných odpadů, které bylo realizováno v devadesátých letech minulého století, bylo volbou poplatnou době a, jak je patrné z vyhodnocení monitoringu kvality podzemní vody, mělo bezesporu významný a prakticky okamžitý vliv na kvalitu podzemních vod ve sledovaných vrtech. Touto sanační metodou však nebylo dosaženo potřebné míry snížení koncentrací kontaminantů ve vodárensky využívaném zdroji Štola, kde se koncentrace chlorovaných ethylenů i po vymístění odpadů pohybovaly stále na úrovni desítek µg/l.

Následný doprůzkum prokázal masivní kontaminaci podzemních vod mimo původní skládkové těleso (vrty HV-5 až HV-9) a bylo tedy nezbytné zabývat se otázkou volby další sanační technologie. Za nejlepší dostupnou technologii pro odstranění většiny těkavých organických látek z kontaminované podzemní vody byl považován air stripping [88]. Postup sanace spočívá v přivedení kontaminované vody do stripovacího zařízení, separaci těkavého polutantu od kapalného média provzdušňováním a zachytu polutantu na filtrech z aktivního uhlí. Důležitá je hodnota Henryho konstanty oddělovaného polutantu, čím je její hodnota vyšší, tím ochotněji přechází polutant do plynné fáze a lépe se odstraňuje [89,90]. Jednou z nevýhod této technologie jsou vysoké energetické náklady zejména při nízkých koncentracích [8]. Charakter kontaminantu, jeho koncentrace a další parametry byly pro zahájení sanačního čerpání podzemní vody a následné čištění těchto vod stripováním optimální. Sanačním čerpáním podzemních vod bylo dosaženo snížení koncentrací sledovaných chlorovaných uhlovodíků prakticky ve všech vrtech. Relativně uspokojivého výsledku bylo dosaženo ve Štole, kde koncentrace Σ CIE poklesly z desítek na jednotky µg/l. V ohnisku znečištění poklesly výrazně koncentrace kontaminantů ve vrtech HV-5 a HV-9. Ve vrtech HV-6, HV-7 a HV-8 nebyl pokles tak výrazný a koncentrace v těchto vrtech byly poměrně rozkolísané, i když vykazovaly mírně sestupný trend. Tyto vrty jsou situovány v blízkosti bývalého vjezdu na skládku, kde byla kontaminace nejvýznamnější, což potvrdily průzkumné práce realizované v roce 2009 (výskyt fáze DNAPL v prostoru HV-12 a AV-9). Z posouzení výtěžnosti sanační metody (viz obrázek č. 33) je však patrné, že účinnost sanačního čerpání podzemní vody měla výrazně sestupný trend.

Obrázek č. 33: Výtěžnost sanačního čerpání a ventingu (2004-2009)



Při posouzení výsledků sanačního čerpání podzemních vod a ventingu, které byly v provozu zhruba 6 let, bylo nezbytné zabývat se otázkou změny metodiky sanačních prací, která by byla vhodnější z hlediska časového horizontu dosažení uspokojivého stavu na lokalitě. Bez podpůrné metody by sanační čerpání podzemní vody bylo velmi dlouhodobou záležitostí a s klesající koncentrací polutantů v podzemní vodě rovněž záležitostí neekonomickou. Problémem je samozřejmě také tzv. reboundingu, který je u chlorovaných uhlovodíků velmi častý. Po ukončení sanace čerpáním dochází k nárůstu koncentrací sanovaných polutantů v podzemní vodě o 1 až 2 řády (po ukončení čerpání se ustaví rovnováha mezi polutanty vázanými na zeminu a rozpuštěnými v podzemní vodě, která je v dynamickém stavu jiná).

V úvahu připadalo například doplnění metody sanačního čerpání podzemní vody vhodnou metodou *in situ* s tím, že sanační čerpání podzemní vody bude nadále plnit na lokalitě funkci ochranné hydraulické bariéry, která bude bránit šíření znečištění z ohniska a vhodná metoda *in situ* umožní rychlejší pokles koncentrací kontaminantů.

Poměrně mladou, avšak v posledních letech stále více rozšířenou, je metoda *in situ* chemické oxidace. Využití oxidačních činidel pro rozklad organických látek popsal poprvé Fenton již v roce 1894 [91]. V podstatě již po několika letech se začala chemická oxidace používat pro čištění odpadních vod. První využití této metody *in situ* pro sanaci kontaminované vody se uskutečnilo v roce 1993 nebo 1994 [92]. Používaných oxidačních činidel je celá řada (manganistan draselný, sodný, peroxodvojsíran sodný, peroxid vodíku, Fentonovo činidlo, ozon atd.) a velmi důležitá je volba oxidačního činidla. Manganistan draselný má některá omezení pro aplikaci. Není schopen oxidovat nasycené uhlovodíky (n-alkany, chlorované alkany). Fentonovo činidlo je mnohem univerzálnější, nevýhodou je ale nutnost úpravy pH prostředí. Oxidační činidlo se aplikuje do saturované zóny, kde dochází k destrukci polutantů rozpuštěných ve vodě, nasorbovaných v horninovém prostředí nebo přítomných ve formě fáze [93]. Hlavními konečnými produkty probíhajících reakcí jsou oxid uhličitý, voda, běžné sloučeniny železa a oxidy manganu, tj. látky v přírodě zcela běžné. Použitelnost metody je vhodná pro organické látky s vyšší rozpustností ve vodě a pro prostředí s vyšší hydraulickou propustností [94]. Výhodou je rychlý průběh destrukce, vznik netoxických koncových produktů a prakticky nevznikají žádné odpady. Metoda chemické oxidace však nebyla pro danou lokalitu zvolena, neboť použití oxidačního činidla by přinášelo na lokalitu neúměrně vysoké riziko z hlediska ochrany lidského zdraví. Spotřeba oxidačního činidla bývá obvykle

vysoká, protože oxidovány jsou kromě kontaminantů také přirozené složky prostředí a potřeba oxidačního činidla bývá zpravidla vyšší na oxidaci balastních látek než na oxidaci vlastního kontaminantu [95].

Další možnou použitelnou metodou by bylo vybudování vertikální bariéry, která by bránila šíření kontaminantu z ohniska znečištění. Tuto metodu *in situ* není možné na lokalitě s ohledem na složité hydrogeologické a tektonické poměry realizovat.

In situ je také možno uplatnit chemickou redukci. Redukčním činidlem může být např. kovové železo ve formě pilin nebo špon. Nověji se však uplatňuje železo ve formě nanočástic. Nanorozměry částic zmírňují dvě základní těžkosti související s aplikací železa. První je rychlá pasivace reakčního povrchu a druhá jsou problémy s vnesením činidla do prostředí. Nanočástice mají obrovský reakční povrch a jsou tedy reaktivnější než částice větších rozměrů. Využití nanotechnologií, jejichž význam v oblasti životního prostředí stále roste [96], se jevílo pro sanaci na zájmové lokalitě jako vhodné. Využití nanočástic pro čištění kontaminovaných vod se stále častěji přesouvá z testovacích stádií do fáze praktického využití na lokalitách. K čištění kontaminované podzemní vody se jako slibné jeví metody s použitím kovových částic (většinou nulumocného Fe) povrchově pokryté dalším kovem (např. Pd, Pt, Ni atd.) [97]. Tento typ nanočástic je účinný např. pro redukci alifatických, aromatických a chlorovaných uhlovodíků, PCB či těžkých kovů [98]. Tyto postupy jsou relativně levné a jejich výhodou je rychlá sanace kontaminace. Další nespornou výhodou je skutečnost, že při použití nulumocného železa vzniká podstatně méně chlorovaných meziproductů či konečných produktů (vinylchlorid). Rychlost reakce je sice u méně chlorovaných uhlovodíků nižší, takže dochází k jejich akumulaci, ale zároveň jsou příslušnými reakcemi dále odbourávány. Byly provedeny studie [99], kde byl degradován TCE a množství meziproductů (DCE, VC) bylo na úrovni 3 až 3,5 % počáteční koncentrace TCE. V případě použití bimetalických částic je množství těchto meziproductů ještě výrazně nižší [100].

Jedno z prvních použití nanočástic železa se uskutečnilo v Trentonu, kde zdrojem TCE v podzemní vodě byly úniky ze zásobní nádrže [101]. Nanoželezo zde bylo aplikováno při pilotním testu na ploše cca 4,5 x 3 m. S ohledem na přírodní poměry (hladina podzemní vody, geologické poměry) byly vhodně konstruovány aplikační vrtý. Po aplikaci poklesly koncentrace TCE téměř okamžitě a již jeden den po aplikaci byly na úrovni cca 5 % původní hodnoty, v pozorovacích vrtech byly poklesy koncentrací zaznamenány s delším časovým odstupem s ohledem na jejich vzdálenost od aplikačních vrtů. Z dalších zahraničních aplikací lze např. uvést pilotní test na lokalitě farmaceutického zařízení v Research Triangle Park nebo aplikaci na lokalitě Public Service Electric and Gas Company v New Jersey, kde bylo během několika dní odstraněno 90 % chlorovaných těkavých organických látek [97].

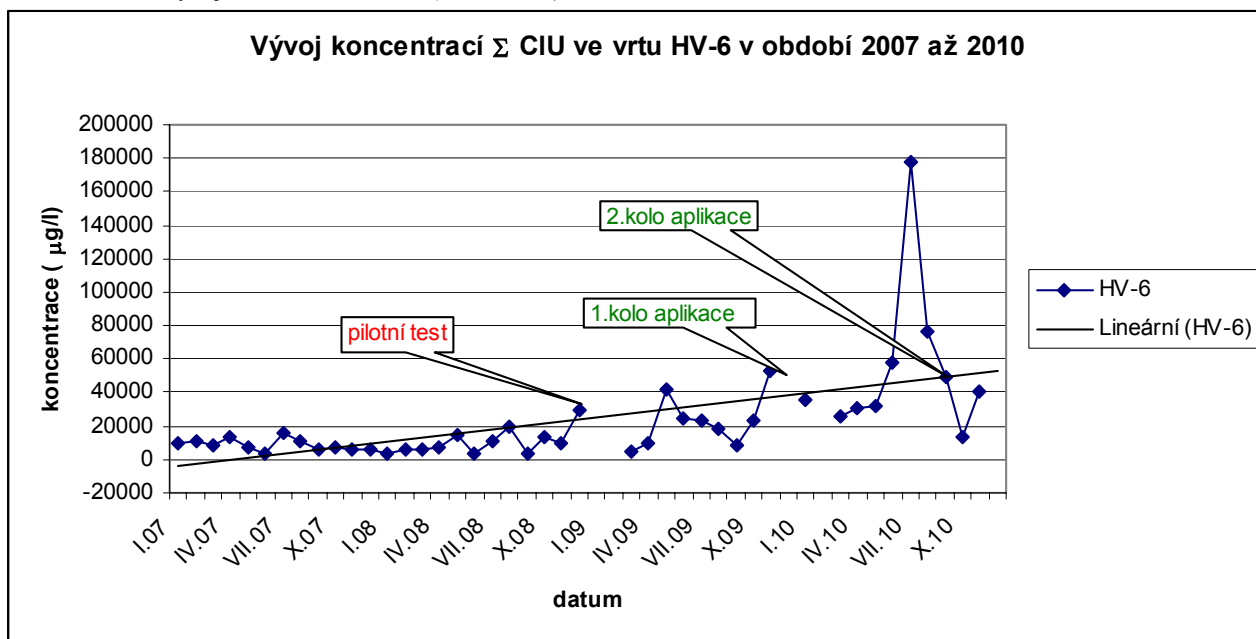
V ČR byly realizovány pilotní aplikace nanočástic železa v roce 2003 ve Spolchemii a v roce 2004 na bývalé vojenské základně v Kuřívodech, kde bylo vzhledem k jednodušší geologické stavbě a lepším znalostem metody dosaženo průkaznějších výsledků. Po aplikaci nanoželeza došlo k počátečnímu nárůstu koncentrací CIU, který byl způsoben uvolňováním CIU z nesaturované zóny vlivem zvýšení hladiny podzemní vody v průběhu aplikace, a následně byl zaznamenán dlouhodobý pokles koncentrací CIU. Po půl roce byly koncentrace CIU řádově nižší než před aplikací. Z hlediska zastoupení jednotlivých CIU nebyl zaznamenán žádný posun k méně chlorovaným uhlovodíkům, výskyt vinylchloridu byl menší než 1 % z celkové sumy CIU [102].

Jak již bylo výše řečeno, metoda *in situ* chemické redukce se jeví jako metoda použitelná pro danou lokalitu a charakter kontaminace. Tyto předpoklady však bylo třeba ověřit laboratorní zkouškou a pilotním testem. Metodika, průběh a výsledky testů a přípravných prací jsou popsány v předchozích kapitolách. Důležitý byl závěr testů, který potvrdil

použitelnost metody na lokalitě včetně doporučení typu nanomateriálu a aplikovaných množství.

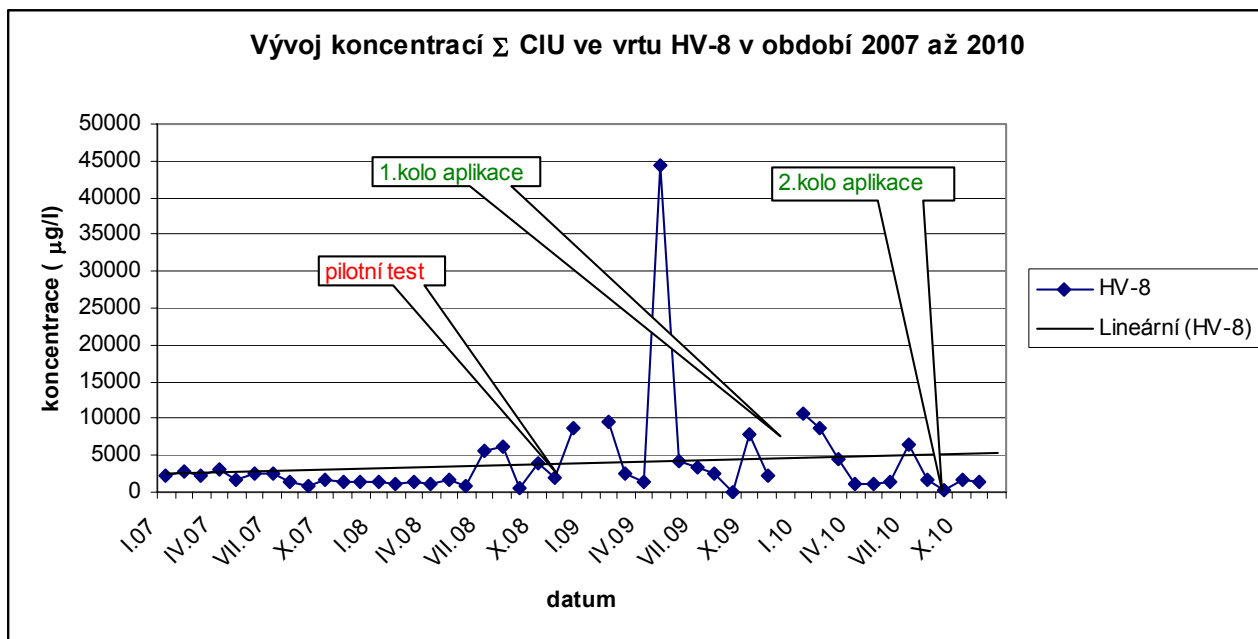
Výsledky monitoringu kvality podzemních vod v průběhu aplikace nanoželeza jsou patrné z výše uvedených grafů případně z tabelovaných hodnot obsažených v přílohové části práce. Z výsledků vyplývá, že lze hovořit o pozitivním vlivu aplikace nanomateriálu na kvalitu podzemních vod. Na obrázcích č. 34 až 38 je znázorněna situace v podzemní vodě vybraných sanačních vrtů za období let 2007 až 2010 (krátkodobé hledisko). Je patrné významné kolísání koncentrací sledovaných chlorovaných uhlovodíků v podzemní vodě sanačních vrtů v období od zahájení *in situ* chemické redukce do současnosti. Např. ve vrtech HV-6 a HV-8 byl stav ve zvodni z hlediska koncentrace Σ CIU do doby zahájení aplikace vcelku stabilní a nedocházelo k výrazným výkyvům koncentrací Σ CIU v podzemní vodě. Kolísání koncentrací Σ CIU může být způsobeno celou řadou okolností. Jedná se zejména o realizaci vrtných prací a následné čištění nových vrtů, což mohlo ovlivnit krátkodobě hydraulické poměry v bezprostředním okolí vrtů, a dále samozřejmě aplikace nanomateriálu, přerušení a znovuoobnovení sanačního čerpaní a odeznívání účinku aplikovaného nanoželeza projevující se postupným vzestupem koncentrací Σ CIU. Svou roli hrají také nové skutečnosti, které byly v průběhu aktuálních prací zjištěny. Je to výskyt fáze DNAPL v okolí vrtů HV-6 a HV-12 a vysoký podíl chlorovaných ethanů ve směsi CIU. Z krátkodobého hlediska se pak občasné indikované velmi vysoké koncentrace v konečném důsledku projevují jako vzestupný trend koncentrací ve vrtech Σ CIU HV-6, HV-8 a HV-9 (vrty v těsné blízkosti bývalého skládkového tělesa nebo přímo v blízkosti bývalého vjezdu na skládku – prostor s výskytem fáze DNAPL). Naopak ve vrtech od tělesa skládky vzdálenějších (HV-7, TX-3) je i přes velmi rozkolísané hodnoty patrný sestupný trend koncentrací Σ CIU. Sestupný trend je patrný i v případě vodárensky využívaného zdroje Štola.

Obrázek č. 34: Vývoj CIU ve vrtu HV-6 (2007-2010)



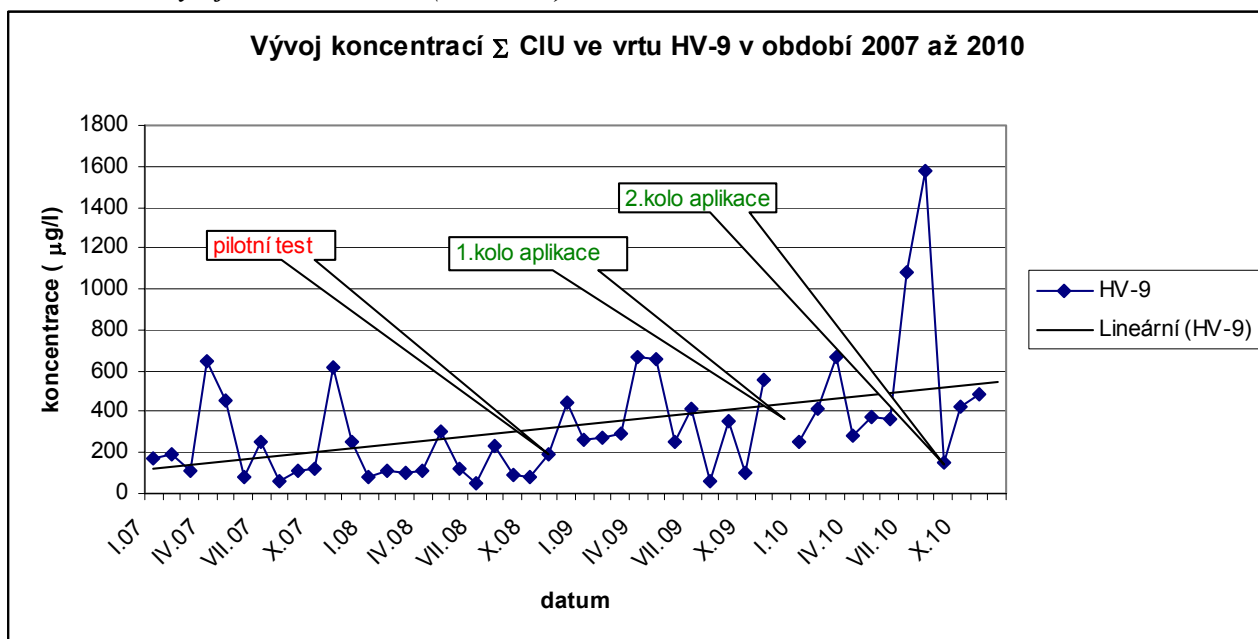
Na obrázku č. 34 je patrný pokles koncentrace Σ CIU po prvním kole aplikace nanoželeza a zvýšení koncentrace po vyčerpání účinnosti nanoželeza patrně rovněž v souvislosti se zahájením sanačního čerpaní a „přitažením“ kontaminace z oblasti výskytu fáze DNAPL.

Obrázek č. 35: Vývoj CIU ve vrtu HV-8 (2007-2010)



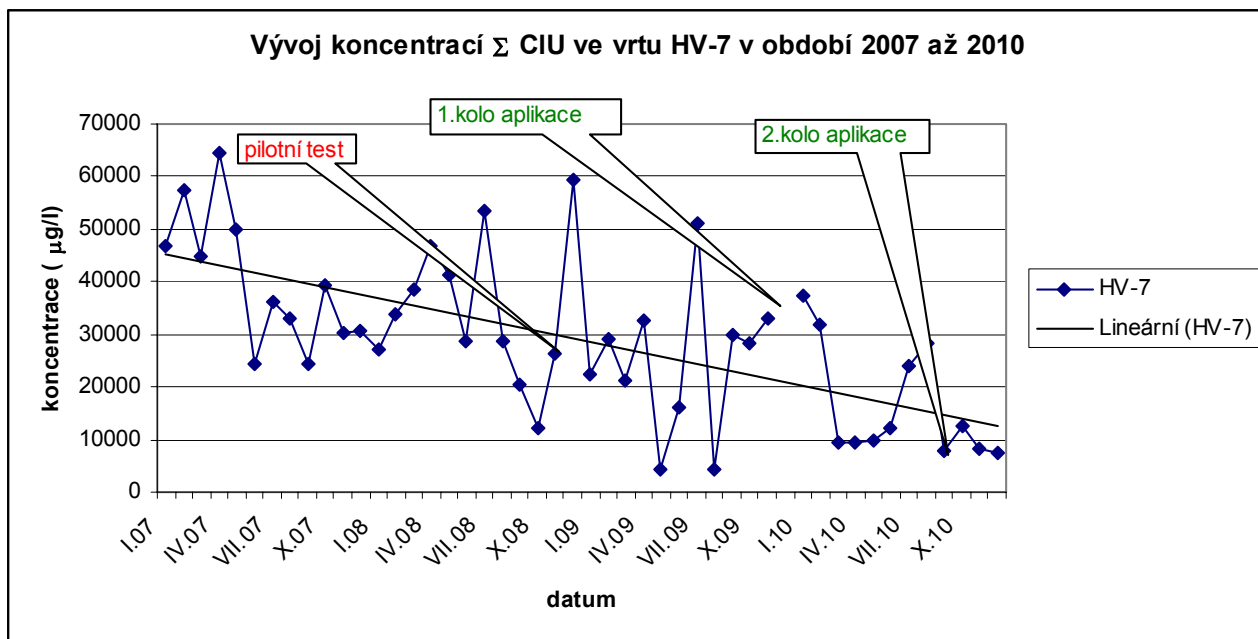
Na obrázku č. 35 je patrný pokles koncentrace Σ CIU ve vrtu HV-8 po prvním kole aplikace nanoželeza. Vysokou koncentraci indikovanou v květnu 2009 nelze objektivně komentovat. V případě vrtu HV-8 se jedná o ojedinělé zjištění, vyloučit nelze ani chybu odběru vzorku.

Obrázek č. 36: Vývoj CIU ve vrtu HV-9 (2007-2010)



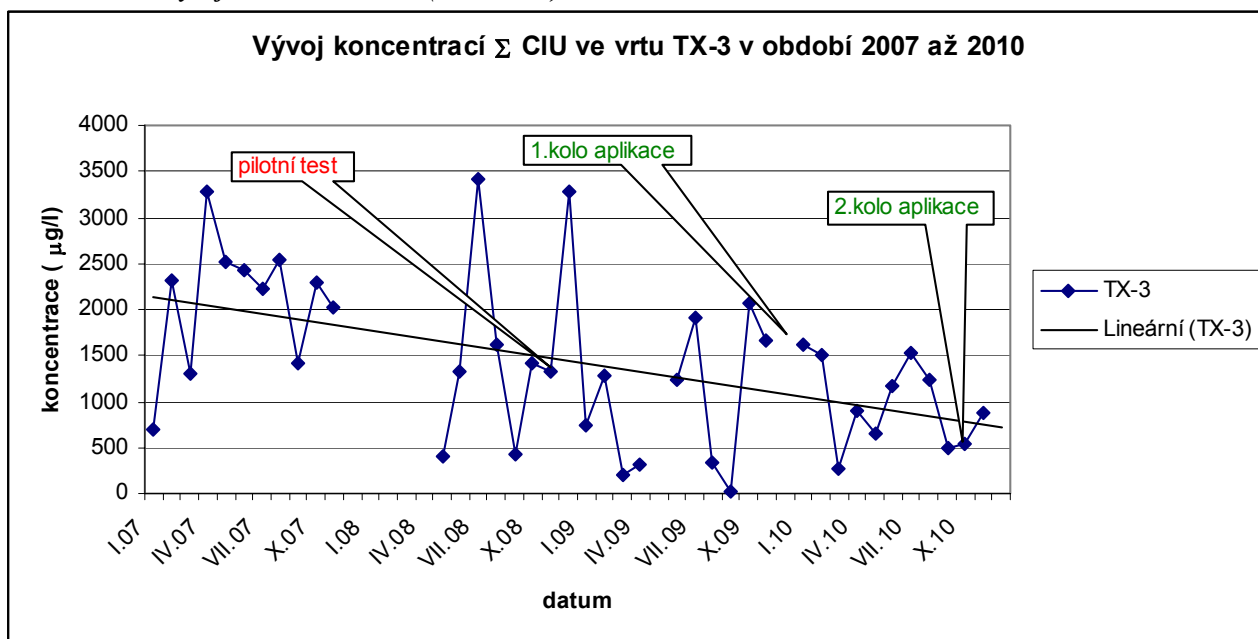
Vrt HV-9 je více vzdálen od ohniska kontaminace a tedy i od prostoru aplikace nanoželeza. Výkyvy v koncentracích Σ CIU v tomto vrtu je možné vysvětlit spíše jako běžné výkyvy, které mohou být ovlivněny také např. vysokými úhrny srážek (hodnota zjištěná v srpnu 2010 může být důsledkem neobvykle vysokého srážkového úhrnu v červenci a následného vymývání kontaminace srážkovou vodou).

Obrázek č. 37: Vývoj CIU ve vrtu HV-7 (2007-2010)



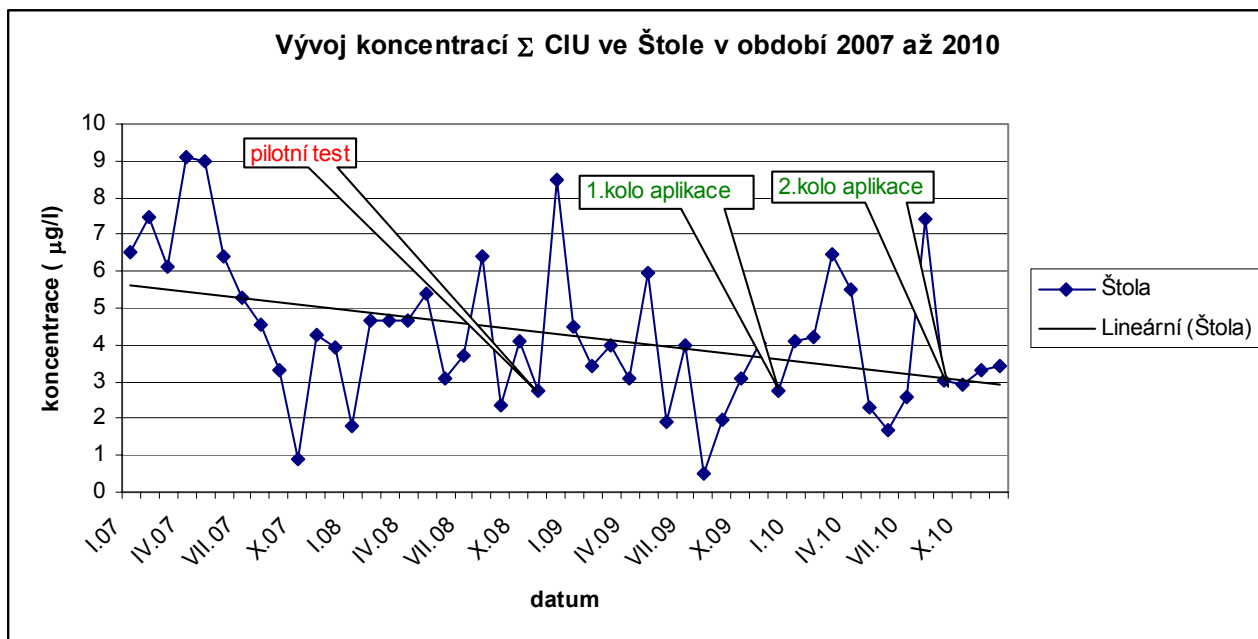
Na obrázku č. 37 je patrný pokles sumární koncentrace CIU ve vrtu HV-7 po prvním kole aplikace nanoželeza a následný vzestup koncentrací po vyčerpání účinnosti nanomateriálu. Koncentrace Σ CIU však nedosahovaly hodnot před aplikací.

Obrázek č. 38: Vývoj CIU ve vrtu TX-3 (2007-2010)



Na obrázku č. 38 jsou patrné snížené koncentrace Σ CIU po aplikacích nanoželeza ve srovnání s výchozím stavem.

Obrázek č. 39: Vývoj CIU ve Štole (2007-2010)



Na obrázku č. 39 jsou patrná kolísání koncentrací Σ CIE ve Štole v důsledku přerušení sanačního čerpání na lokalitě. Mezi lety 2007 a 2010 je patrný poklesový trend ve vývoji koncentrací kontaminantů.

V Tabulce č. 16a je uvedeno rámcové vyhodnocení stavu po dvou opakovaných aplikacích z hlediska změn sumárních koncentrací sledovaných chlorovaných uhlovodíků. Jsou zde uvedeny sumární koncentrace polutantů před zahájením dávkování nanoželeza, 6 měsíců po prvním dávkování a 3 měsíce po druhém. Redukce chlorovaných uhlovodíků je vyjádřena jako procento počátečních koncentrací před zahájením intenzifikace.

Z uvedených údajů vyplývá, že po aplikacích nanoželeza došlo k podstatnému snížení koncentrací Σ CIU v podzemních vodách. Tři měsíce po druhém kole aplikace bylo v aplikačních vrtech řady AV a v sanačně čerpaných vrtech dosaženo průměrné redukce na úroveň cca 20% počátečních koncentračních hodnot. Nejvyšší hodnoty koncentrací Σ CIU zůstávají v místech, kde byla po vybudování sítě aplikačních vrtů prokázána volná fáze DNAPL (především vrty HV-12, AV-9, HV-6, AV-3, AV-16). I když úroveň znečištění byla vysoká, byl i v těchto objektech zaznamenán poměrně výrazný pokles koncentrací. Lze však očekávat, že po odeznění účinků nanoželeza dojde k nárůstu koncentrací Σ CIU obdobně, jako tomu bylo po první aplikaci.

Tabulka č. 16a: Sumární koncentrace a relativní hodnoty redukce CIU, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza

Σ CIU					
vrst	počáteční stav 10/2008	před aplikací 11/2009 ($\mu\text{g/l}$)	5 měsíců po 1. aplikaci 05/2010 ($\mu\text{g/l}$)	3 měsíce po 2. aplikaci 11-12/2010 ($\mu\text{g/l}$)	redukce CIU (% poč. konc.)
AV-1	32 300	20 840	12 500	4 474,7	21,5
AV-2	32 500	38 730	23 260	2 656,1	6,9
AV-3	52 300	34 740	13 980	22 653,5	65,2
AV-4	81 000	54 700	17 100	4 493,9	8,2
AV-5	13 092	9 540	9 320	847,5	8,9
AV-6	21 704	20 960	8 668	745	3,6
AV-7	17 797	110 654	312,1	105,1	0,1
AV-8	7 782,6	42 557	589	10 359,3	24,3
AV-9	–	420 810	167 800	100 603	23,9
AV-9a	–	253 290	28 860	2 338,3	0,9
AV-10	–	205 260	42 840	17 747	8,6
AV-11	–	148 620	4 850	196,4	0,1
AV-12	–	24 008	53 940	1 586,8	6,6
AV-13	–	27 141	148	54,6	0,2
AV-14	–	20 050	7 900	2 698,4	13,5
AV-15	–	2 782	1 539	190,4	6,8
AV-16	–	28 419	22 810	23 229,8	81,7
AV-17	–	215 920	149 200	3 971	1,8
AV-18	–	18 852	9 560	590,4	3,1
AV-19	–	–	1 517	633,9	41,8
AV-20	–	9 252	13 436	546,1	5,9
AV-21	–	379,1	130	88,1	23,2
AV-22	–	23 520	1 066	581,6	2,5
AV-23	–	10 920	8 070	8461,8	77,5
HV-12	–	9 788 387	49 400	57 040	0,6
HV-13	–	14 968	6 032	1 022,8	6,8
HV-5	79,4	447,5	115	305,8	68,3
HV-6	85 210	52 600	71 470	55 227,8	64,8
HV-7	69 680	46 840	17 400	7 462	10,7
HV-8	9 713	10 109	1 543	2 231,7	23,0
HV-9	989,3	557,5	363,5	498,6	50,4
TX-3	1 410	1 660	1 176,6	872,9	61,9

Průměrná koncentrace Σ CIU činila před aplikací nanoželeza v aplikačních vrtech (vrty řady AV) cca 75737 $\mu\text{g/l}$. Tři měsíce po druhém kole aplikace to bylo již jen cca 8744 $\mu\text{g/l}$. Průměrně koncentrace Σ CIU poklesly v aplikačních vrtech na 18 % počátečních hodnot.

V sanačních vrtech (TX-3, HV-5 až HV-9, HV-12) činila průměrná koncentrace Σ CIU před aplikací nanoželeza cca 1414372 $\mu\text{g/l}$ (ve vrtu HV-12 fáze DNAPL). Tři měsíce po druhém kole aplikace to bylo již jen cca 17663 $\mu\text{g/l}$. Průměrně koncentrace Σ CIU poklesly v sanačních vrtech na 40 % počátečních hodnot.

V Tabulkách č. 16b a 16c jsou uvedeny sumární koncentrace CIA a CIE opět před zahájením dávkování nanoželeza, 6 měsíců po prvním dávkování a 3 měsíce po druhém. Redukce Σ CIA a Σ CIE je vyjádřena jako procento počátečních koncentrací před zahájením intenzifikace.

Tabulka č. 16b: Koncentrace a relativní hodnoty redukce CIA, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza

vrt	CIA			
	před aplikací 11/2009 (µg/l)	5 měsíců po 1. aplikaci 05/2010 (µg/l)	3 měsíce po 2. aplikaci 11-12/2010 (µg/l)	redukce CIA (% poč. konc.)
AV-1	16 000	9 000	1 033,7	6,5
AV-2	8 100	18 000	165	2,0
AV-3	3 000	11 000	9 009	300,3
AV-4	10 000	5 600	2 900	29,0
AV-5	7 200	6 800	360	5,0
AV-6	20 000	6 800	360	1,8
AV-7	110 000	130	67	0,1
AV-8	40 000	49	6 593,7	16,5
AV-9	23 000	20 000	23 013	100,1
AV-9a	39 000	760	35	0,1
AV-10	78 000	14 000	2 200	2,8
AV-11	57 000	1 100	48	0,1
AV-12	5 800	28 000	1 100	19,0
AV-13	7 800	13	36	0,5
AV-14	1 600	5 200	1 622,4	101,4
AV-15	1 200	160	28	2,3
AV-16	23 000	20 000	21 000	91,3
AV-17	20 000	35 000	613	3,1
AV-18	16 000	9 000	160	1,0
AV-19		510	200	39,2
AV-20	8 000	11 000	165	2,1
AV-21	15	17	11	73,3
AV-22	11 000	960	520	4,7
AV-23	4 200	6 200	6 476,5	154,2
HV-12	86 500	8 000	14 000	16,2
HV-13	3 900	0	0	0,0
HV-5	0	0	0	
HV-6	0	13 000	14 002,8	
HV-7	13 000	5 100	0	0,0
HV-8	2 300	0	700	30,4
HV-9	0	0	0	
TX-3	0	0	0	

Průměrná koncentrace sumy chlorovaných ethanů činila před aplikací nanoželeza v aplikačních vrtech 22170 µg/l. Tři měsíce po druhém kole aplikace to bylo již jen 3238 µg/l. Průměrně koncentrace Σ CIA poklesly v aplikačních vrtech na 40 % počátečních hodnot.

V sanačních vrtech (TX-3, HV-5 až HV-9, HV-12) činila průměrná koncentrace sumy chlorovaných ethanů před aplikací nanoželeza 14543 µg/l. Tři měsíce po druhém kole aplikace to bylo již jen cca 4100 µg/l. Průměrně koncentrace Σ CIA poklesly v sanačních vrtech na 16 % počátečních hodnot.

Zvýšení koncentrace Σ CIA bylo zaznamenáno pouze ve 4 aplikačních vrtech. Korelační koeficient pro stav před aplikací nanoželeza a tři měsíce po druhé aplikaci má hodnotu 0,02. Tato hodnota svědčí o skutečnosti, že mezi těmito dvěma stavy není téměř žádná vazba.

Tabulka č. 16c: *Koncentrace a relativní hodnoty redukce CIE, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza*

vrt	CIE			
	před aplikací 11/2009 (µg/l)	5 měsíců po 1. aplikaci 05/2010 (µg/l)	3 měsíce po 2. aplikaci 11-12/2010 (µg/l)	redukce CIE (% poč. konc.)
AV-1	4 840	3 500	3 471	71,7
AV-2	30 630	5 260	2 056,1	6,7
AV-3	31 740	2 980	13 644,5	43,0
AV-4	44 700	11 500	1 593,9	3,6
AV-5	2 340	2 520	487,5	20,8
AV-6	960	1 868	385	40,1
AV-7	654	182,1	38,1	5,8
AV-8	2 557	540	3 765,6	147,3
AV-9	397 810	147 800	77 590	19,5
AV-9a	214 290	28 100	2 303,3	1,1
AV-10	127 260	28 840	15 547	12,2
AV-11	91 620	3 750	148,4	0,2
AV-12	18 208	25 940	486,8	2,7
AV-13	19341	135	18,6	0,1
AV-14	18 450	2 700	1 076	5,8
AV-15	1 582	1 379	162,4	10,3
AV-16	5 419	2 810	2 229,8	41,1
AV-17	195 920	114 200	3 358	1,7
AV-18	2 852	560	430,4	15,1
AV-19		1 007	433,9	43,1
AV-20	1 252	2 436	2 056,1	164,2
AV-21	364,1	113	381,1	104,7
AV-22	12 520	106	77,1	0,6
AV-23	6 720	1 870	61,6	0,9
HV-12	9 701 887	41 400	43 040	0,4
HV-13	11 068	6 032	1 022,8	9,2
HV-5	447,5	115	305,8	68,3
HV-6	52 600	58 470	41 225	78,4
HV-7	33 840	12 300	7 462	22,1
HV-8	7 808,7	1 543	1 531,7	19,6
HV-9	557,5	363,5	498	89,3
TX-3	1 660	1 176,6	872,9	52,6

Průměrná koncentrace sumy chlorovaných ethenů činila před aplikací nanoželeza v aplikačních vrtech 53566 µg/l. Tři měsíce po druhém kole aplikace to bylo již jen 5492 µg/l. Průměrně koncentrace sumy CIE poklesly v aplikačních vrtech na 32 % počátečních hodnot.

V sanačních vrtech (TX-3, HV-5 až HV-9, HV-12) činila průměrná koncentrace sumy chlorovaných ethenů před aplikací nanoželeza cca 13998290 µg/l (HV-12 fáze DNAPL). Tři měsíce po druhém kole aplikace to bylo již jen cca 13562 µg/l. Průměrně koncentrace Σ CIE poklesly v sanačních vrtech na 47 % počátečních hodnot.

Zvýšení koncentrace Σ CIE bylo zaznamenáno pouze ve 3 aplikačních vrtech. Korelační koeficient pro stav před aplikací nanoželeza a tři měsíce po druhé aplikaci má hodnotu 0,8 pro koncentrace v aplikačních vrtech a 0,9 pro vrty čerpané, což představuje poměrně těsnou vazbu. Vysoká hodnota korelačního koeficientu dokládá skutečnost, že redukce chlorovaných ethylenů proběhla v prostoru zájmové lokality relativně rovnoměrně, resp. že účinky nanoželeza byly v jednotlivých vrtech srovnatelné.

V *Tabulkách 17a až 17d* jsou uvedeny koncentrace jednotlivých sledovaných chlorovaných uhlovodíků a jejich redukce po dvou kolech aplikace nanoželeza.

Tabulka č. 17a: Koncentrace a relativní hodnoty redukce DCE, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza

vrt	před aplikací 11/2009 (µg/l)	5 měsíců po 1. aplikaci 05/2010 (µg/l)	redukce DCE po 1. aplikaci (% poč. konc.)	3 měsíce po 2. aplikaci 11-12/2010 (µg/l)	redukce DCE po 2. aplikaci (% poč. konc.)
AV-1	2200	0	0,0	100	4,5
AV-2	2200	860	39,1	380	17,3
AV-3	3400	880	25,9	956	28,1
AV-4	4100	2300	56,1	85	2,1
AV-5	600	1000	166,7	150	25,0
AV-6	540	230	42,6	170	31,5
AV-7	410	110	26,8	3,8	0,9
AV-8	620	540	87,1	66,8	10,8
AV-9	2100	4800	228,6	2300	109,5
AV-9a	150	82	54,7	1400	933,3
AV-10	3200	430	13,4	360	11,3
AV-11	2700	450	16,7	33	1,2
AV-12	1100	940	85,5	14	1,3
AV-13	5200	11	0,2	2,5	0,0
AV-14	3500	0	0,0	38,6	1,1
AV-15	52	79	151,9	13	25,0
AV-16	220	120	54,5	27	12,3
AV-17	5800	9200	158,6	1100	19,0
AV-18	110	54	49,1	40	36,4
AV-19		87		78	
AV-20	0	76		99,3	
AV-21	4,1	89	2170,7	18	439,0
AV-22	1100	0	0,0	4,6	0,4
AV-23	290	120	41,4	113	39,0
HV-13	1600	140	8,8	45	2,8
HV-12	7470	3000	40,2	7500	100,4
HV-5	57	34	59,6	140	245,6
HV-6	1600	4200	262,5	7200	450,0
HV-7	2900	2000	69,0	2000	69,0
HV-8	1100	160	14,5	480	43,6
HV-9	76	120	157,9	240	315,8
TX-3	290	260	89,7	370	127,6

Průměrná koncentrace DCE v aplikačních vrtech řady AV činila před aplikací nanoželeza 1716 µg/l, po prvním kole aplikace 904 µg/l (redukce na cca 53 % původních hodnot) a po druhém kole aplikace 304 µg/l (redukce na cca 18 % původních hodnot). V sanačních vrtech došlo po prvním kole aplikace nanoželeza k poklesu průměrné koncentrace DCE na cca 72 % původních hodnot, ale po druhém kole aplikace byl zjištěn nárůst koncentrací DCE v sanačních vrtech na cca 133 % původních hodnot. Do sanačních vrtů byl patrně transportován DCE, který je produktem redukce výsechlorovaných ethenů v okolním prostoru. Nejvyšší nárůst koncentrace DCE byl zaznamenán ve vrtu HV-6 (na cca 450 % počáteční úrovně), který je situován v blízkosti prostoru s indikovanou fází DNAPL. V této části lokality došlo k velmi výrazné redukci zejména CIE (viz *Tabulka 16c* - poklesy koncentrací ve vrtech HV-12, AV-9, AV-17) a následně pravděpodobně k hromadění DCE v podzemní vodě. Zvýšení koncentrace DCE po druhé aplikaci bylo zjištěno celkem v 8 vrtech. Jedná se o vrty situované po obvodu bývalého skládkového tělesa (linie vrtů HV-12 až HV-5).

Korelační koeficient pro stav před aplikací nanoželeza a tři měsíce po druhé aplikaci pro koncentrace DCE v aplikačních vrtech má hodnotu 0,22. Tato hodnota svědčí o skutečnosti, že mezi těmito dvěma stavy není téměř žádná vazba.

Tabulka č. 17b: Koncentrace a relativní hodnoty redukce TCE, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza

vert	před aplikací 11/2009 (µg/l)	5 měsíců po 1. aplikaci 05/2010 (µg/l)	redukce TCE po 1. aplikaci (% poč. konc.)	3 měsíce po 2. aplikaci 11-12/2010 (µg/l)	redukce TCE po 2. aplikaci (% poč. konc.)
AV-1	830	1400	168,7	1100	132,5
AV-2	20000	1500	7,5	1100	5,5
AV-3	4400	1200	27,3	6600	150,0
AV-4	28000	5100	18,2	240	0,9
AV-5	710	520	73,2	75	10,6
AV-6	0	210		150	
AV-7	61	7,1	11,6	7,8	12,8
AV-8	1200	0	0,0	519	43,3
AV-9	75000	68000	90,7	46000	61,3
AV-9a	54000	180	0,3	400	0,7
AV-10	68000	14000	20,6	11000	16,2
AV-11	50000	2100	4,2	18	0,0
AV-12	10000	13000	130,0	170	1,7
AV-13	10000	14	0,1	4,1	0,0
AV-14	10000	1200	12,0	184	1,8
AV-15	1200	790	65,8	67	5,6
AV-16	4100	890	21,7	1100	26,8
AV-17	69000	69000	100,0	650	0,9
AV-18	1600	190	11,9	60	3,8
AV-19		260		130	
AV-20	850	1100	129,4	84,7	10,0
AV-21	180	0	0,0	8,1	4,5
AV-22	8100	20	0,2	16	0,2
AV-23	4400	950	21,6	465	10,6
HV-13	7100	510	7,2	330	4,6
HV-12	893000	8800	1,0	16000	1,8
HV-5	210	140	66,7	99	47,1
HV-6	26000	17000	65,4	24000	92,3
HV-7	21000	5400	25,7	3700	17,6
HV-8	300	540	180,0	640	213,3
HV-9	260	160	61,5	140	53,8
TX-3	560	200	35,7	260	46,4

Průměrná koncentrace TCE v aplikačních vrtech řady AV činila před aplikací nanoželeza 17864 µg/l, po prvním kole aplikace 7286 µg/l (redukce na cca 41 % původních hodnot) a po druhém kole aplikace 2819 µg/l (redukce na cca 22 % původních hodnot). V sanačních vrtech došlo po druhém kole aplikace nanoželeza k poklesu průměrné koncentrace TCE na cca 5 % původních koncentrací. Zvýšení koncentrace TCE po druhé aplikaci bylo zjištěno pouze ve třech vrtech.

Korelační koeficient pro stav před aplikací nanoželeza a tři měsíce po druhé aplikaci pro koncentrace TCE v aplikačních vrtech má hodnotu 0,61. Tato hodnota svědčí o mírné vazbě mezi těmito dvěma stavy.

Tabulka č. 17c: *Koncentrace a relativní hodnoty redukce PCE, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza*

vrt	před aplikací 11/2009 (µg/l)	5 měsíců po 1. aplikaci 05/2010 (µg/l)	redukce PCE po 1. aplikaci (% poč. konc.)	3 měsíce po 2. aplikaci 11-12/2010 (µg/l)	redukce PCE po 2. aplikaci (% poč. konc.)
AV-1	270	2100	777,8	2200	814,8
AV-2	8100	2900	35,8	490	6,0
AV-3	17000	900	5,3	6000	35,3
AV-4	12000	4100	34,2	400	3,3
AV-5	710	1000	140,8	170	23,9
AV-6	420	1400	333,3	28	6,7
AV-7	160	65	40,6	26	16,3
AV-8	590	0	0,0	3150	533,9
AV-9	320000	75000	23,4	28000	8,8
AV-9a	160000	450	0,3	500	0,3
AV-10	55000	14000	25,5	3600	6,5
AV-11	38000	1200	3,2	91	0,2
AV-12	6800	12000	176,5	300	4,4
AV-13	3900	110	2,8	12	0,3
AV-14	4700	1500	31,9	848	18,0
AV-15	330	510	154,5	82	24,8
AV-16	1000	1800	180,0	1100	110,0
AV-17	120000	36000	30,0	1300	1,1
AV-18	1100	690	62,7	17	1,5
AV-19		660		220	
AV-20	360	1200	333,3	194	53,9
AV-21	180	24	13,3	51	28,3
AV-22	3100	86	2,8	41	1,3
AV-23	1900	800	42,1	1380	72,6
HV-13	2200	790	35,9	640	29,1
HV-12	8800000	4100	0,0	18000	0,2
HV-5	180	120	66,7	65	36,1
HV-6	25000	11000	44,0	9500	38,0
HV-7	9300	2600	28,0	1600	17,2
HV-8	980	370	37,8	400	40,8
HV-9	220	93	42,3	110	50,0
TX-3	810	190	23,5	240	29,6

Zvýšení koncentrace PCE po druhé aplikaci bylo zjištěno pouze ve třech vrtech. Průměrná koncentrace PCE v aplikačních vrtech řady AV činila před aplikací nanoželeza 31576 µg/l, po prvním kole aplikace 6371 µg/l (redukce na cca 20 % původních hodnot) a po druhém kole aplikace 2034 µg/l (redukce na cca 6 % původních hodnot). V sanačních vrtech došlo po druhém kole aplikace nanoželeza k poklesu průměrné koncentrace PCE na cca 0,3 % původních hodnot. Pokles koncentrací PCE byl ze všech chlorovaných ethylenů nejvýraznější.

Korelační koeficient pro stav před aplikací nanoželeza a tři měsíce po druhé aplikaci pro koncentrace PCE činí 0,82 v aplikačních vrtech a 0,87 v sanačních vrtech. Tato hodnota svědčí o poměrně těsné vazbě mezi těmito dvěma stavy.

Tabulka č. 17d: Koncentrace a relativní hodnoty redukce DCA, vyjádřené jako % počátečních koncentrací před aplikací nanoželeza

vrst	před aplikací 11/2009 (µg/l)	5 měsíců po 1. aplikaci 05/2010 (µg/l)	redukce DCA po 1. aplikaci (% poč. konc.)	3 měsíce po 2. aplikaci 11-12/2010 (µg/l)	redukce DCA po 2. aplikaci (% poč. konc.)
AV-1	16000	9000	56,3	1000	6,3
AV-2	8100	18000	222,2	600	7,4
AV-3	3000	11000	366,7	8870	295,7
AV-4	10000	5600	56,0	2900	29,0
AV-5	7200	6800	94,4	360	5,0
AV-6	20000	6800	34,0	360	1,8
AV-7	110000	130	0,1	67	0,1
AV-8	40000	49	0,1	6540	16,4
AV-9	23000	20000	87,0	23000	100,0
AV-9a	39000	0	0,0	35	0,1
AV-10	78000	14000	17,9	2200	2,8
AV-11	57000	1100	1,9	48	0,1
AV-12	5800	28000	482,8	1100	19,0
AV-13	7800	13	0,2	36	0,5
AV-14	1600	5200	325,0	1610	100,6
AV-15	1200	160	13,3	28	2,3
AV-16	23000	20000	87,0	21000	91,3
AV-17	20000	35000	175,0	600	3,0
AV-18	16000	9600	60,0	160	1,0
AV-19		510		200	
AV-20	8000	11000	137,5	164	2,1
AV-21	15	17	113,3	11	73,3
AV-22	11000	960	8,7	520	4,7
AV-23	4200	6200	147,6	6450	153,6
HV-13	3900	12000	307,7		
HV-12	52300	6500	12,4	14000	26,8
HV-5					
HV-6	0	6600		14000	
HV-7	13000	260	2,0	0	0,0
HV-8	1500	0	0,0	700	46,7
HV-9					
TX-3					

Zvýšení koncentrace DCA po druhé aplikaci bylo zjištěno pouze ve dvou vrtech. Průměrná koncentrace DCA v aplikačních vrtech řady AV činila před aplikací nanoželeza 21409 µg/l, po prvním kole aplikace 8864 µg/l (redukce na cca 41 % původních hodnot) a po druhém kole aplikace 3244 µg/l (redukce na cca 15 % původních hodnot). V sanačních vrtech došlo po druhém kole aplikace nanoželeza k poklesu průměrné koncentrace DCA na cca 43 % původních hodnot.

Korelační koeficient pro stav před aplikací nanoželeza a tři měsíce po druhé aplikaci pro koncentrace DCA činí 0,02 v aplikačních vrtech (téměř žádná vazba).

8 ZÁVĚRY A DOPORUČENÍ

Na skládce Písečná I probíhaly sanační práce v následujících etapách:

- **Odtěžení uložených odpadů** a rekultivace skládkového tělesa (1996 až 1997)
- **Sanační čerpání podzemních vod a venting** (2004 až současnost)
- **Intenzifikace sanace metodou *in situ* chemické redukce elementárním železem** (2009 až současnost)

Na základě výsledků dlouhodobého monitoringu kvality podzemních vod na lokalitě a v jejím okolí je možné konstatovat, že realizované sanační práce měly na kvalitu podzemních vod pozitivní účinek. Zásadní vliv mělo bezesporu odtěžení deponovaných odpadů, které se projevilo prakticky okamžitým a výrazným zlepšením kvality vody i ve vrtech od ohniska znečištění poměrně vzdálených (HV-1 až HV-4) včetně vodárensky využívaných vodních zdrojů (Štola). Sanačním čerpáním podzemních vod docházelo k dalšímu postupnému snižování koncentrací kontaminantů jak v ohnisku znečištění, tak ve vzdálenějších objektech. Jednalo se však o pokles pozvolný, koncentrace sledovaných chlorovaných uhlovodíků se udržovaly v centrální části ohniska znečištění v řádu desetitisíců $\mu\text{g/l}$. Sanační čerpání podzemní vody bylo intenzifikováno metodou *in situ* chemické redukce elementárním nanoželezem. Proběhla dvě kola aplikace nanoželeza s poměrně výrazným efektem. V aplikačních vrtech poklesly koncentrace DCE na cca 18 %, TCE na cca 22 %, PCE na cca 6 % a DCA na cca 15 % počáteční úrovně koncentrací. V sanačních vrtech poklesly koncentrace TCE na cca 5 %, PCE na cca 0,3 % a DCA na cca 43 % počáteční úrovně koncentrací. Koncentrace DCE vzrostly v sanačních vrtech na cca 133 % počáteční úrovně.

Na základě nově zjištěných skutečností (výskyt fáze DNAPL, vysoké zastoupení obtížně degradovatelných chlorovaných ethanů) je pravděpodobné, že ani druhým kolem aplikace nanoželeza nedojde k trvalému dosažení uspokojivých výsledků sanace a zbytkové znečištění bude stále představovat rizika pro vodárensky využívané zdroje, resp. pro lidské zdraví.

Pokračování sanačních prací je podmíněno financováním. Pokud bude financování zajištěno, lze doporučit, aby další sanační práce byly realizovány opět sanačním čerpáním vody spojeným s *in situ* chemickou redukcí. Sanačním čerpáním podzemních vod bude zajištěna hydraulická ochrana vodárensky využívaných zdrojů a *in situ* chemickou redukcí by mělo dojít k rychlejší sanaci, která sníží kontaminaci na přijatelnou úroveň z hlediska ochrany zdraví. Bylo by vhodné využít reaktivnější nanomateriál na bázi bimetalických částic. Bimetalické částice byly použity např. v roce 2002 při pilotní aplikaci na lokalitě námořní letecké základny na Floridě (kontaminace především PCE, TCE a TCA). Po 22 týdnech došlo k významnému poklesu TCE, k nárůstu 1,2-DCE s následným poklesem [103]. Bimetalické částice byly aplikovány též na lokalitě Lakehurst v roce 2002, kde po 6 měsících došlo k poklesu TCE o 79 % a DCE o 83 %, průměrný pokles sumy těkavých organických látek činil 74 % [104].

Použitelnost a účinnost bimetalických částic Fe(Pd) je třeba nejprve ověřit laboratorními zkouškami. Laboratorními zkouškami by měly být získány informace o očekávaném průběhu reakcí, trvanlivosti a spotřebě použitého nanomateriálu. V průběhu laboratorních zkoušek by měly být testovány různé koncentrace nanoželeza v dostatečném rozpětí (desetiny až jednotky g/l). Množství použitého materiálu je možné vypočítat teoreticky podle stechiometrických rovnic. Stechiometricky je pro odbourání 1 g TCE zapotřebí 1,7 g Fe, pro odbourání 1 g PCE 1,68 g Fe. V reálném případě horninového prostředí však bude spotřeba nanoželeza vyšší

(část nanoželeza pronikne do nekontaminovaných nebo již vyčištěných míst) a v úvahu je třeba brát rovněž výskyt fáze DNAPL.

Aplikaci nanočástic by bylo vhodné realizovat alespoň ve třech kolech a při vlastní aplikaci by bylo dobré částečně upravit průběh zapravování nanoželeza (pomalá infiltrace). Bude třeba se také zabývat otázkou řízení aplikace ve vztahu k nutnosti přerušení sanačního čerpání po aplikaci. Dlouhé odstávky čerpání mají za následek zhoršení kvality podzemní vody ve vodárenských zdrojích, a proto by bylo vhodné dobu odstávek čerpání minimalizovat.

Obecně známým faktem je, že nanočástice železa by sice díky svým rozměrům měly být schopny migrace porézním prostředím spolu s podzemní vodou [105], ale zkušenosti ukazují, že omezená migrace prostředím je jednou z nevýhod nanočástic železa. Migrace nanomateriálu je ovlivněna především parametry horninového prostředí. Nanočástice obtížně migrují jemnozrnným prostředím, kdy dochází k adsorpci nanočástic na zrnka horniny. K redukci pak dochází pouze v místě sorpce nanočástic a v protékající kontaminované podzemní vodě [106]. V propustnějším prostředí je migrace snazší, ale i v těchto příznivějších podmínkách je schopnost nanočástic migrovat omezená. Zlepšit migrační schopnosti nanočástic je možné např. jejich stabilizací, která sníží shlukování částic (škrob, sodná sůl karboxymethylcelulosity) [107, 108].

Protože migrační schopnosti nanoželeza jsou v daných podmínkách omezené, bude pravděpodobně nutné doplnit stávající síť aplikačních vrtů na lokalitě, a to zejména v oblasti masivní kontaminace v prostoru bývalého vjezdu na skládku.

Další kolo aplikace by mělo proběhnout co nejdříve. V části zájmového prostoru bylo již dosaženo výrazného snížení koncentrací kontaminantů v podzemní vodě, ale pokud nedojde v brzké době k další aplikaci do prostoru s výrazně znečištěnou podzemní vodou, dojde k opětovnému rozvlečení kontaminace do již relativně vysanované části lokality.

Ve vhodné fázi procesu považuji za nezbytné zpracovat aktualizaci analýzy rizika, která vymezí rizika vyplývající z aktuálního stavu na lokalitě ve vztahu k lidskému zdraví. Aktualizace by měla rovněž poskytnout podklady pro identifikaci míry zbytkového znečištění podzemní vody, která již nebude představovat nebezpečí pro zdroje pitné vody, resp. pro zdraví obyvatel. Cílové limity sanace musí být stanoveny na základě posouzení rizika a také s ohledem na reálnost jejich dosažení.

PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK

AAR – aktualizovaná analýza rizika

AR – analýza rizika

BTEX – benzen, toluen, ethylbenzen, xylen

CIA – chlorované ethany (Σ CIA = 1,2-dichlorethan, 1,1,1-trichlorethan, 1,1,2,2-tetrachlorethan, 1,1-dichlorethan)

CIE – chlorované etheny (Σ CIE = vinylchlorid, 1,2-cis-dichlorethylen, 1,2-trans-dichlorethylen, TCE, PCE, a 1,1-dichlorethen)

CIU – alifatické chlorované uhlovodíky (Σ CIU = vinylchlorid, 1,2-cis-dichlorethylen, 1,2-trans-dichlorethylen, TCE, PCE, 1,2-dichlorethan, 1,1,1-trichlorethan, 1,1,2,2-tetrachlorethan, 1,1-dichlorethan a 1,1-dichlorethen)

CNS – centrální nervová soustava

ČZ – čerpací zkouška

ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav

DCA – 1,2-dichlorethan

DCE – 1,2-cis dichlorethalen

DEMP – dipólové elektromagnetické profilování

DNAPL – ve vodě nerozpustné kapalné kontaminanty těžší než voda

DOC – rozpuštěný organický uhlík

EEG - elektroencefalograf

HDZ – hydrodynamická zkouška

CHSK_{Cr} – chemická spotřeba kyslíku (stan. dichromanem draselným)

IARC – International Agency for Research on Cancer

MP MŽP – Metodický pokyn Ministerstva životního prostředí

m p.t. – metry pod terénem

MS – karotáž magnetické susceptibility

NEL – nepolární extrahovatelné látky

ORP – oxidačně-redukční potenciál

PAU – polyaromatické uhlovodíky

PCB – polychlorované bifenyly

PCE – tetrachlorethylen

ppm – parts per million (jedna miliontina)

RL – ropné látky

RM – rezistivimetrie

RMF – metoda ředění označené kapaliny

RU – ropné uhlovodíky

SZ – stoupací zkouška

TCE – trichlorethylen

TM – termometrie

TOC – celkový organický uhlík

TOL – těkavé organické látky

TV – televizní prohlídka

TUL – Technická univerzita Liberec

UJEP – Univerzita Jana Evangelisty Purkyně

UK – Univerzita Karlova

U.S. EPA – United States Environmental Protection Agency

VC – vinylchlorid

VDV – velmi dlouhé vlny

VŠCHT – Vysoká škola chemicko technologická

WHO – World Health Organization

XGG – gama-gama karotáž

XGR – gamakarotáž

XNN – neutron-neutron karotáž

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Halamová, I. a kol., (2007): OEZ Letohrad – skládka Písečná I, Aktualizace analýzy rizika, GEO Group a.s., Praha
2. Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech (2001): Sbírka zákonů ČR
3. Nyer, E. A. (2009): Groundwater treatment technology, 3. Edition , John Wiley, ISBN: 978-0-471-65742-2
4. Odell, L. H., (2010): Treatment technologies for Grounwater , American Water Works Association, Denver, CO., pp. 187-195
5. Water Technology International Corp. (1997): Site Remediation Technologies: A Reference Manual, Water Technology International Corp., Contaminated Sites Management Working Group, Burlington, Ontario, March 1997
6. Černík, M., Kvapil, P. (2009): Praktické zkušenosti s použitím nanofe při sanacích ekologických zátěží – přehledová studie, In: Burkhard J., Halousková O. (Eds.), Sanační technologie XII. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., 2009, ISBN 978-80-86832-44-9
7. Matějů, V. (2006): Kompendium sanačních technologií, Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim, ISBN 80-86832-15-5
8. FRTR (2005): Federal Remediation Technologies Roundtable, 4-41 Bioreactors, dostupné na internetu http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_42.html
9. Kassenga, G. R., Pardue, J. H., Blair, S., Ferraro, T. (2003): Treatment of chlorinated volatileorganic compounds in upflow wetland mesocosms, Ecol. Eng. 19(5): 305 - 323
10. Kassenga, G., Pardue, J. H., Moe, W. M., Bowman, K. S. (2004): Hydrogen thresholds as indicators of dehalorespiration in constructed treatment wetlands, Environ. Sci. Technol., 38(4), 1024 - 30
11. FRTR (2005): Federal Remediation Technologies Roundtable, 4-50 Air stripping, dostupné na internetu http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_50.html
12. Ruml, V., Soukup, M. (1984): Likvidace toxických kalů, SNTL, Praha, str. 264
13. U.S.EPA (1981): Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry – Ion Exchange, Summary Report US EPA, EPA 625/-81/007 june 1981, (updated by Remco Engineering , Colt San Ventura, California, 2004), pp. 4 – 10
14. U.S.EPA (2002): EPA/NSF ETV Equipment Verification Testing Plan for Removal of Radium and Uranium by Cation and Anion Exchange Technologies , NSF Intrenational, Ann Arbor, MI, pp. 35
15. Fields, K., Gibbs, J., Condit, W., Leeson, A., Wickramanayake, G. (2002): Air sparging, A Project Manager's Guide, Battelle Press, Columbus, OH, ISBN 1-57477-130-2
16. Miller, R. R. (1996): Air Sparging, technology Overview report TO-96-04, GWRTAC, Pittsbugh, PA

17. Jardine, P. M. et al (2005): Techniques for Assessing the Performance of In Situ Bioreduction and Immobilization of Metals and Radionuclides in Contaminated Subsurface Environments, dostupné na internetu <http://www.cistems.fsu.edu/PDF/jardine.pdf>
18. Chapelle, F. et al (2004): Baseline Natural Attenuation Processes: Lines of Inquiry Supporting Monitored natural Attenuation of Chlorinated Solvents, United States Department of Energy, WSRCE-TR-2003-00329, May 2004
19. Jackson, T. O. (2004): Case studies analysis: Environmental stigma and monitored natural attenuation, The Appraisal Journal, Spring: 111-118
20. Wilhelm, R. (2005): Framework document for monitored natural attenuation of inorganic contaminants in ground water, United States Environment Protection Agency, dostupné na internetu <http://www.cistems.fsu.edu/PDF/wilhelm.pdf>
21. Leeson, A. et al (1999): Air Sparging design Paradigm. Draft. Battelle, 505 King Avenue, Columbus, Ohio, 43201
22. Davis, E. L. (1997): How Heat Can Enhance In-situ soil and Aquifer Remediation: Important Chemical Properties and Guidance on Choosing the Appropriate Technique, EPA/540/S-97/502
23. Ministerstvo životního prostředí (2005): Metodický pokyn MŽP pro analýzu rizik kontaminovaného území, Věstník MŽP, částka 9, 2005
24. U.S. EPA (2010): Integrated Risk Information System (IRIS), A-Z List of Substances, dostupné na internetu <http://www.epa.gov/iris/subst/>
25. The University of Tennessee (2009): The Risk Assessment Information System (RAIS), dostupné na internetu <http://risk.lsd.ornl.gov/>
26. U.S.EPA (2001): Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part D, Standardized Planning, Reporting, and Review of Superfund Risk Assessment). Final
27. U.S.EPA (2001): Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume III - Part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment.
28. U.S.EPA (2004): Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment). Final
29. Cao, S. T. Juchau, M.R. (1993): Teratogenesis and Reproductive Toxicology, vol 65, chap. 3, 31-94, Springer Verlag, Berlin
30. Lüllmann, H., Mohr, K., Wehling, M., (2009). Farmakologie a toxikologie – 15. vydání, GRADA
31. WHO/UNICEF (2010): Progress on sanitation and drinking-water 2010 update, ISBN: 978 92 4 156395 6
32. Pitter, P., (2009): Hydrochemie, 4. Vydání, VŠCHT, str. 275-357
33. IPCS (2011): The International Programme on Chemical Safety, Tetrachlorethylene, Trichlorethylene, Dichlorethylenes, dostupné na internetu <http://www.inechem.org>

34. International Agency for Research on Cancer, dostupné na internetu <http://monographs.iarc.fr/ENG/classification/index/php>
35. World Health Organization, databáze dostupné na internetu např. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/
36. Marhold, J., (1980): Přehled průmyslové toxikologie, Avicenum, Praha
37. Riedl, O., Ondráček, V., (1980): Klinická toxikologie, Avicenum, Praha
38. U.S.EPA (1998): Human Health Risk Exposure Model, RAIS
39. Ekotoxikologická databáze, dostupné na internetu <http://www.piskac.cz/ETD>
40. Kubíková, K., Pokorný, A., (1995): OEZ Letohrad – skládky odpadu Písečná, Riziková analýza, GEO spol. s r.o., Praha
41. Geologická mapa ČR 1:50.000, list 14-32, Ústí nad orlicí, ÚÚG, Praha, 1991
42. Kubíková, K., Štaffen, Z. (1997): OEZ Letohrad – skládky odpadu Písečná. Doplnění indikačního systému – vyhodnocení prací, GEO spol. s r.o., Praha
43. Halamová, I. a kol., (2008): OEZ Letohrad – skládka Písečná I, Zpráva o výsledcích sanace za období 1. pololetí 2008, GEO Group a.s., Praha
44. Hydrogeologická mapa ČR 1:50.000, list 14-32, Ústí nad orlicí, ÚÚG, Praha, 1991
45. Kučera, G. a kol., (1991): Vysvětlivky k základní hydrogeologické mapě ČSFR, ČGÚ, Praha
46. Olmer, M. et al. (2006): Hydrogeologická rajonizace České republiky. Sborník geologických věd 23, ČGS, Praha
47. Herčík F., Herrmann Z., (1987): Hydrogeologická syntéza České křídové pánve
48. Herčík F., Herrmann Z., Valečka, J. (1999): Hydrogeologie české křídové pánve, ČGU, Praha
49. Jansa, L., (1994): Kyšperská synklinála – sever, dekontaminace vod. Regionální monitoring jakosti vod v roce 1993, Orlická hydrogeologická společnost, spol. s r.o., Ústí nad Orlicí
50. Jansa, L., (1994): Kyšperská synklinála – sever, dekontaminace vod. Zpráva o regionálním monitoringu jakosti vod za rok 1993, Orlická hydrogeologická společnost, spol. s r.o., Ústí nad Orlicí
51. Šeda, S., (1994): Kyšperská synklinála – sever, dekontaminace vod. Dílčí úkol „Skupinová poloprovozní hydrodynamická zkouška“. Etapová dokumentační zpráva, Orlická hydrogeologická společnost, spol. s r.o., Ústí nad Orlicí
52. Šeda, L., (1994): Kyšperská synklinála – sever, dekontaminace vod. Souhrnná zpráva za rok 1993, Orlická hydrogeologická společnost, spol. s r.o., Ústí nad Orlicí
53. Kubíková, K., (1998): OEZ Letohrad – lokalita Písečná, Vyhodnocení monitoringu jakosti vod, GEO spol. s r.o., Praha
54. Pavlík, T., (1988): Písečná, Vyhodnocení hydrogeologických průzkumných vrtů u skládky průmyslových odpadů, Vodní zdroje, n.p. Praha

55. Pavlík, T., (1989): Písečná, Vzorkování vod z kontrolních vrtů TX-1 a TX-2, 1. etapa. Vodní zdroje, n.p. Praha
56. Vopatová, J., (1991): Písečná, Vyhodnocení kontrolních vzorků z indikačního systému sklárky průmyslového odpadu za rok 1990, 2. etapa, Neptun Chrudim s.p.
57. Vopatová, J., (1991): Písečná, Vyhodnocení jakostních ukazatelů podzemních vod kontrolního systému neprovozované sklárky chemických odpadů za rok 1991, Vodní zdroje Chrudim spol. s r.o.
58. Pavlík, T., Koch, Z. (1994): Písečná – vyhodnocení průzkumných prací na skládce průmyslového odpadu, Vodní zdroje Chrudim, spol. s r.o., Chrudim
59. Kubíková, K., (1996): OEZ Letohrad – sanace sklárky odpadu Písečná I, Projekt I. etapy prací, GEO spol. s r.o., Praha
60. Kubíková, K. a kol., (1997): OEZ Letohrad – lokalita Písečná I, Zpráva o průběhu I. a II. etapy sanace sklárky neutralizačních kalů, GEO spol. s r.o., Praha
61. Kubíková, K. a kol., (1997): OEZ Letohrad – sklárky odpadu Písečná, Doplnění indikačního systému – vyhodnocení prací, GEO spol. s r.o., Praha
62. Kubíková, K., (1997): OEZ Letohrad – lokalita Písečná, Vyhodnocení druhé etapy prací (doprůzkum podloží sklárky), monitoringu jakosti vod a návrh realizace doplňkového indikačního vrtu, GEO spol. s r.o., Praha
63. Kubíková, K. a kol., (2002): OEZ Letohrad – lokalita Písečná, Aktualizace prováděcího projektu sanace, GEO Group a.s., Praha
64. Kubíková, K. a kol., (2005): OEZ Letohrad – skládka Písečná, Zpráva o výsledcích sanace v roce 2004, GEO Group a.s., Praha
65. Kubíková, K. a kol., (2005): OEZ Letohrad – skládka Písečná, Zpráva o výsledcích sanace v období I až VI 2005, GEO Group a.s., Praha
66. Halamová, I. a kol., (2006): OEZ Letohrad – skládka Písečná I, Zpráva o výsledcích sanace za období 1. pololetí 2006, GEO Group a.s., Praha
67. Halamová, I. a kol., (2007): OEZ Letohrad – skládka Písečná I, Zpráva o výsledcích sanace za období 2. pololetí 2006, GEO Group a.s., Praha
68. Halamová, I. a kol., (2007): OEZ Letohrad – skládka Písečná I, Zpráva o výsledcích sanace za období 1. pololetí 2007, GEO Group a.s., Praha
69. Halamová, I. a kol., (2008): OEZ Letohrad – skládka Písečná I, Zpráva o výsledcích sanace za období 2. pololetí 2007, GEO Group a.s., Praha
70. Halamová, I. a kol., (2009): OEZ Letohrad – skládka Písečná I, Zpráva o výsledcích sanace za období 2. pololetí 2008, GEO Group a.s., Praha
71. Halamová, I. a kol., (2009): OEZ Letohrad – skládka Písečná I, Zpráva o výsledcích sanace za období 1. pololetí 2009, GEO Group a.s., Praha
72. Halamová, I. a kol., (2009): OEZ Letohrad – skládka Písečná I, Vyhodnocení pilotního testu aplikace nanoželeza a upřesnění dalšího postupu prací, GEO Group a.s., Praha
73. Halamová, I. a kol., (2010): OEZ Letohrad – skládka Písečná I, Zpráva o výsledcích sanace za období 2. pololetí 2009, GEO Group a.s., Praha

74. Halamová, I. a kol., (2010): OEZ Letohrad – skládka Písečná I, Zpráva o výsledcích sanace za období 1. pololetí 2010, GEO Group a.s., Praha
75. Halamová, I. a kol., (2010): OEZ Letohrad – skládka Písečná I, Zpráva o výsledcích 1. kola aplikace nanoželeza, GEO Group a.s., Praha
76. ČSN EN ISO 10301 (1998): Jakost vod – Stanovení vysoce těkavých halogenovaných uhlovodíků – Metody plynové chromatografie, Český normalizační institut, Praha
77. ČSN ISO 10523 (2008): Jakost vod – Stanovení pH, Český normalizační institut, Praha
78. ČSN EN ISO 11885 (2009): Jakost vod – Stanovení 33 prvků emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem, Český normalizační institut, Praha
79. ČSN ISO 15705 (2008): Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{Cr}) – Metoda ve zkumavkách, Český normalizační institut, Praha
80. ČSN EN 27888 (1996): Jakost vod – Stanovení elektrické konduktivity, Český normalizační institut, Praha
81. Černík, M., (2006): Nanotechnologie pro sanace ekologických zátěží, In Matějů, V. (Ed.) Kompendium sanačních technologií, Vodní zdroje Ekomonitor, Chrudim, ISBN 80-86832-15-5
82. Kvapil, P., (2008): Písečná u Letohradu, Sanace skládky in-situ reduktivní dehalogenace s využitím nanočástic elementárního železa, Zpráva z laboratorních zkoušek, Aquatest a.s., Praha
83. Pitrák, M., (2008): Písečná u Letohradu, Karotážní průzkum prostoru bývalé skládky, vrty HV-7 a TX-3, Aquatest a.s., Praha
84. Kvapil, P., (2009): Písečná u Letohradu, Sanace skládky, in-situ reduktivní dehalogenace s využitím nanočástic elementárního železa, Vyhodnocení pilotního testu, Aquatest a.s., Praha
85. Bruthans, J., (2008): Vyhodnocení stopovacích zkoušek na lokalitě Písečná, Univerzita Karlova, Praha
86. Kvapil, P., (2010): Písečná u Letohradu, Sanace skládky, in-situ reduktivní dehalogenace s využitím nanočástic elementárního železa, Závěrečná zpráva z I. etapy sanace, Aquatest a.s., Praha
87. Hwang, Y. H., Kim, D. G., Shin, H. S. (2011): Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. J Hazard. Mater. 185(2-3): 1513-21
88. U.S.EPA (2001): A Citizen's Guide to Air Stripping, EPA 542-F-01-016, dostupné na internetu <http://clu-in.org/download/citizens/airstripping.pdf>
89. Shuttersan, S. S. (1997): Remediation, engineering: design concepts, CRC Press, Inc. Florida, USA. Pages 362, ISBN1-56670-137-6
90. U.S.Army Corps of Engineers (2001): Engineering and Design – Air Stripping, DG-1110-1-3, dostupné na internetu <http://www.U.S.ACE.army.mil/inet/U.S.ACE-docs/design-guides/dg1110-1-3/toc.htm>
91. Fenton, H. J. H. (1894): Oxidation of tartaric acid in presence of iron, J. Chem. Soc. 65: 899-910

92. ESTCP (1999): Technology Status Review, Chemical Oxidation, Environmental Security Technology Certification Program, dostupné na internetu http://www.estcp.ork/documents/techdocs/ISO_Report.pdf
93. U.S.EPA (2001): A Citizen's Guide to Chemical Oxidation, EPA 542-F-01-013, April 2001, dostupné na internetu <http://www.epa.gov/superfund/sites>
94. U.S.EPA (2004): How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers, (EPA 510-B-94-003, EPA 510-B-97-007, EPA 510-R-04-002), Chapter XIII, Page 24
95. Siegrist, R. L. et al (2001): Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate, Batelle Press, Columbus, Ohio, pp. 348
96. Zang, W.-X., Karn, B. (2005): Nanoscale Environmental Science and Technology: Challenges and Opportunities; *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39(5), 94A-95A
97. Zang, W.-X. (2003): Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *J. Nanoparticles res.* 5:323-332
98. Masciangioli, T., Zang, W.-X. (2003): Environmental technologies at the nanoscale. *Environmental Science Technology*, 37:102A-108A
99. Orth, S., Gillham, R. W. (1996): Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 . *Environmental Science Technology*, 30(1):66-71
100. Lien, H. L., Zang, W.-X. (2001): Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, *Colloid Surfactant A*. 191:97-105
101. Elliot, D., Zang, W.-X. (2001): Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environmental Science Technology*, 35(24):4922-4926
102. Černík, M., Pupeza, M., Kvapil, P. (2005): Dechlorination of chlorinated ethenes in fractured sandstone by zero-valent iron nano-particles In: 230th ACS National Meeting, Washington, DC, Aug 28 - Sep 1, 2005
103. Nováková, T., Šváb, M., Švábová, M. (2009): Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: Současný stav, *Chem. Listy* 103, 524-532
104. Gavaskar, A., Tatar, L., Condit, W. (2005): Contract report CR-05-007-ENV. Naval Facilities Engineering Command, Port Hueneme, California, dostupné na internetu <http://www.clu-in.org/download/remed/cr-05-007-env.pdf>
105. Anonym: Nanoscience and nanotechnologies-opportunities and uncertainties. Final report. The Royal Society and The Royal Academy of Engineering, London 2004
106. Tratnyek, P. G., Johnson, R. L. (2006): Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nanotoday* 1, 44
107. He, F., Zhao, D., Liu, J., Roberts, C.B. (2007): Stabilization of Fe-Pd bimetallic nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of TCE in soil and groundwater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 29
108. He, F., Zhao, D. (2005): Effect of stabilizers and synthesizing conditions on the size of sodium carboxymethyl cellulose stabilized Fe nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3314

PŘÍLOHOVÁ ČÁST

Příloha č. 1

Mapové podklady

Příloha č. 2
Geologické řezy

Příloha č. 3

Plošná distribuce ClU po aplikaci nanoželeza

Příloha č. 4

Výsledky chemických analýz

Příloha č. 5

Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.

Příloha č. 6

Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.

Příloha č. 7

Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.

Příloha č. 8

Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.

Příloha č. 9

Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.

Příloha č. 10

Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.